

**Zur katalatischen Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$  - und des  $\text{Cu}^{2+}$  -Ions,  
sowie einigen  $\text{Ni}^{2+}$  - und  $\text{Cu}^{2+}$  -Amin-Komplexen.**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Kurt Wyss

aus Hubersdorf

Bönecké-Druck

CLAUSTHAL-ZELLERFELD

1973





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



**Zur katalatischen Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$  - und des  $\text{Cu}^{2+}$  -Ions,  
sowie einigen  $\text{Ni}^{2+}$  - und  $\text{Cu}^{2+}$  -Amin-Komplexen.**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Kurt Wyss

aus Hubersdorf

Böneck-Druck

CLAUSTHAL-ZELLERFELD

Genehmigt von der Philosophischen-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab

PD Dr. H. Sigel



Basel, den 6. März 1973

Prof. Dr. M. Eichler  
Dekan

## INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                                 | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG                                                               | 1     |
| 2. DIE KATALYTISCHE AKTIVITAET DES NICKEL(II)-IONS                                              | 5     |
| 2.1 Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -Ions in ungepufferter Lösung                   | 5     |
| 2.1.1 Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion                          | 5     |
| 2.1.2 Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration                                        | 5     |
| 2.1.3 Einfluss der Nickel(II)-Konzentration                                                     | 8     |
| 2.1.4 Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes                                                 | 10    |
| 2.1.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie                                                        | 10    |
| 2.2 Einfluss von Puffer auf die katalatische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -Ions               | 12    |
| 2.2.1 Nickel(II) in 0,1 M Boratlösung                                                           | 12    |
| 2.2.2 Nickel(II) in Phosphatpufferlösung                                                        | 13    |
| 2.3 Messgrenzen                                                                                 | 14    |
| 3. DIE KATALYTISCHE AKTIVITAET DES NICKEL(II)-2,2'-Bipyridin-1:1-SYSTEMS                        | 16    |
| 3.1 Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -2,2'-Bipyridin-Systems in ungepufferter Lösung | 16    |
| 3.1.1 Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion                          | 16    |
| 3.1.2 Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration                                        | 18    |
| 3.1.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration                                                     | 20    |
| 3.1.4 Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes                                                 | 22    |
| 3.1.5 Bestimmung von $k_1$ und $k_2$                                                            | 23    |
| 3.1.6 Ausbildung des $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Komplexes                                       | 24    |
| 3.1.7 Bestimmung der Aktivierungsenergie                                                        | 24    |
| 3.1.8 Messgrenzen                                                                               | 26    |
| 3.2 Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -2,2'-Bipyridin-Systems in Boratpuffer          | 26    |
| 3.2.1 Einfluss des pH auf die Katalyse des $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls in 0,1 M Borat      | 29    |
| 3.2.2 Einfluss der Boratkonzentration                                                           | 30    |
| 3.2.3 Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration                                        | 31    |

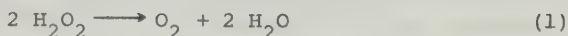
|       |                                                                                                   |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.4 | Bestimmung der Aktivierungsenergie in 0,1 M Boratpuffer                                           | 32 |
| 3.3   | Messungen zum $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-System in Phosphatpuffer                                 | 32 |
| 4.    | DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES $\text{Ni}^{2+}$ -ÄTHYLEN-DIAMIN-SYSTEMS                           | 36 |
| 4.1   | Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -Äthylendiamin-Systems in ungepufferter Lösung        | 36 |
| 4.2   | Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -Äthylendiamin-Systems in Boratpuffer                 | 40 |
| 4.2.1 | Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion                                  | 40 |
| 4.2.2 | Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration                                                | 42 |
| 4.2.3 | Einfluss der Katalysatorkonzentration                                                             | 42 |
| 4.2.4 | Borateinfluss                                                                                     | 43 |
| 4.2.5 | Bestimmung der Aktivierungsenergie                                                                | 45 |
| 4.3   | Messungen in weiteren Puffersystemen                                                              | 46 |
| 4.3.1 | Einfluss von Phosphat                                                                             | 47 |
| 4.3.2 | Einfluss von Carbonat                                                                             | 47 |
| 4.3.3 | Einfluss von Acetat                                                                               | 48 |
| 5.    | DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES $\text{Ni}^{2+}$ -2-PICOLYLAMIN-SYSTEMS                            | 50 |
| 6.    | DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES KUPFER(II)-IONS                                                    | 52 |
| 6.1   | Katalytische Aktivität des $\text{Cu}^{2+}$ -Ions im ungepufferten System                         | 52 |
| 6.1.1 | Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion                                  | 52 |
| 6.1.2 | Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration                                                | 54 |
| 6.1.3 | Einfluss der $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration                                                      | 57 |
| 6.1.4 | Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes                                                         | 60 |
| 6.1.5 | Bestimmung der Aktivierungsenergie                                                                | 61 |
| 6.2   | Einfluss von Borat, Phosphat und Acetat auf die katalytische Aktivität des $\text{Cu}^{2+}$ -Ions | 61 |
| 7.    | DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES $\text{Cu}^{2+}$ -BIPYRIDIN-1:1-KOMPLEXES                          | 64 |
| 7.1   | Katalytische Aktivität des $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-Systems in ungepufferter Lösung                 | 64 |
| 7.1.1 | Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion                                  | 64 |
| 7.1.2 | Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration                                                | 66 |

|                                                                                         | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 7.1.3 Einfluß der Katalysatorkonzentration                                              | 66    |
| 7.1.4 Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes                                         | 66    |
| 7.1.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie                                                | 71    |
| 7.2 Vergleich der katalytischen Aktivität bei verschiedenen Ionenstärken                | 73    |
| 7.3 Einfluss von Borat auf die katalytische Aktivität von $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ | 74    |
| 8. DISKUSSION                                                                           | 75    |
| 8.1 Das $\text{Ni}^{2+}$ -Hexaquo-Ion als Katalysator                                   | 75    |
| 8.2 $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$ als Katalysator                                       | 76    |
| 8.3 $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ als Katalysator                                       | 78    |
| 8.4 $\text{Ni}^{2+}$ -2-Picolylamin als Katalysator                                     | 79    |
| 8.5 $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ und $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ als Katalysator      | 79    |
| 8.6 Vergleich der Katalysatorsysteme                                                    | 80    |
| 9. EXPERIMENTELLES                                                                      | 81    |
| 9.1 Apparate                                                                            | 81    |
| 9.2 Reagenzien                                                                          | 81    |
| 9.3 pH-Messung                                                                          | 82    |
| 9.4 Sauerstoffmessung                                                                   | 82    |
| 9.4.1 Bemerkungen zur Arbeitsweise                                                      | 82    |
| 9.4.2 Bestimmung der Sauerstoffkonzentration                                            | 83    |
| 10. ZUSAMMENFASSUNG                                                                     | 85    |
| 11. LITERATURVERZEICHNIS                                                                | 88    |
| 12. CURRICULUM VITAE                                                                    | 90    |



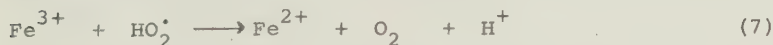
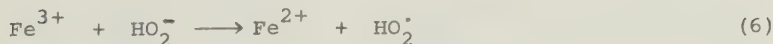
# 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die katalysierte Disproportionierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsprechend Reaktion (1) war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchun-



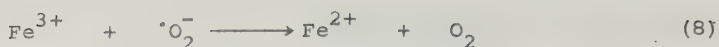
gen. Die Katalyse dieser Reaktion kann unterteilt werden in eine heterogene Katalyse, verursacht z.B. durch  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{I}_2$ , Kohle usw. und eine homogene Katalyse, verursacht z.B. durch d-Metallionen wie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  usw.

Die katalytische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen wurde 1933 von Haber und Weiss<sup>1</sup> untersucht. Diese Autoren postulierten den folgenden nach ihnen benannten Haber-Weiss-Radikalmechanismus:



Die postulierten Radikale  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{HO}_2\cdot$  agieren als "chain carriers", während die Reaktionen (5) und (7) Kettenabbruchsreaktionen sind.

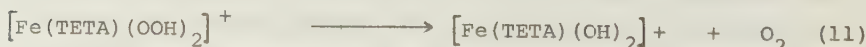
1947 versuchte George<sup>2</sup> von  $\text{KO}_2$  ausgehend - anstelle von  $\text{HO}_2\cdot$  der Reaktion (3) - die postulierte Kettenreaktion zu verfolgen. Er konnte jedoch in 99%-igem Wasserperoxid keine Kettenreaktion beobachten und formulierte die einfache Reaktion (8) für die  $\text{O}_2$ -Freisetzung:



Agar und Dainton<sup>3</sup> vergleichen den Radikalmechanismus von Haber und Weiss<sup>1</sup> mit den Resultaten von George<sup>2</sup> und kommen zu der Annahme, dass die hohe  $\text{OH}^-$ - und  $\text{HOO}^-$ -Konzentration in der Umgebung der sich lösenden  $\text{KO}_2$ -Kristalle für die Freisetzung von Sauerstoff verantwortlich ist und unter diesen Bedingungen ein vom Haber-Weiss-Mechanismus völlig verschiedener Reaktionsablauf erfolgt.

Eine interessante Entdeckung gelang Kuhn und Wassermann<sup>4</sup>. Sie wollten das in Lösung entstehende  $\text{Fe}^{2+}$  mit 2,2'-Bipyridin durch Komplexbildung abfangen und auf diese Weise die Kettenreaktion stoppen. Statt einer Verlangsamung beobachteten sie jedoch eine um einen Faktor 100 beschleunigte Sauerstofffreisetzung. Diese von den genannten Autoren "Katalasestoss" benannte Entdeckung lässt die Vermutung aufkommen, dass in Lösung  $\text{Fe}^{2+}$ -Bipyridin-Peroxo-Partikeln gebildet werden, die eine rasche Sauerstoffentwicklung ermöglichen. Die Deutung des wahren Sachverhaltes ist äusserst schwierig, da über die effektiv in diesen Versuchen vorliegende katalysierende Partikel - in einem Gemisch von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und 2,2'-Bipyridin bei pH-Werten zwischen 3 und 7 - keine Aussage gemacht werden kann.

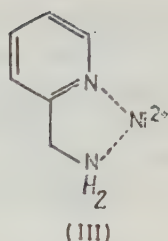
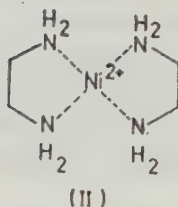
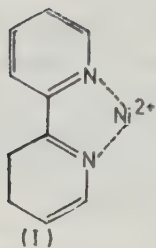
Neuere Arbeiten von Wang<sup>5</sup> und Kremer<sup>6</sup> versuchen ihre Ergebnisse mit Hilfe von koordinierten  $\text{HOO}^-$ -Ionen zu deuten. Wang<sup>5</sup> postulierte für die durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Triäthylentetramin ( $\text{Fe}(\text{TETA})$ ) katalysierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung folgenden Mechanismus:



Wang<sup>5</sup> konnte durch Verwendung von mit  $^{18}\text{O}$  markiertem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , also  $\text{H}^{18}\text{O}^{18}\text{OH}$ , zeigen, dass der, bei der  $\text{Fe}^{3+}$ -katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung entstehende Sauerstoff die total eingesetzte  $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ -Menge als  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  enthält, was beweist, dass die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht gebrochen wird wie im Radikalmechanismus von Haber und Weiss.

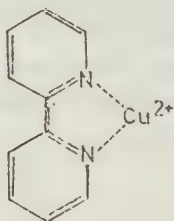
Die Koordination von  $\text{OOH}^-$ -Ionen wurde auch für die durch Katalase<sup>7</sup>, Häm<sup>6</sup> und  $\text{Co}^{3+}$ -Hämatoporphyrin-IX<sup>8</sup> katalysierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung wahrscheinlich gemacht. Diese Komplexe besitzen "freie" Koordinationsstellen, d.h.  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Derivate davon vermögen zu koordinieren. Es muss also angenommen werden, dass freie Koordinationsstellen für die katalytische Aktivität notwendig sind. So zeigten z.B. Sigel, Müller und Erlenmeyer<sup>9-11</sup>, dass  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe ohne "freie" Koordinationsstellen keine katalytische Aktivität mehr besitzen.

Ein geeignetes Metallion für einen Modellkatalysator, der sowohl für das freie Zentralion, wie für dessen Komplexe einen Messbereich im neutralen, biologisch interessanten Gebiet zulässt, schien uns das Nickelion, das erst bei pH 8 zu hydrolysieren beginnt. Zunächst wurde die Frage abgeklärt, ob  $\text{Ni}^{2+}_{\text{aq}}$  überhaupt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung katalysiert. Danach wurden Messungen zur Kinetik durchgeführt, die der Aufklärung des Mechanismus dieser Katalyse dienen sollten. Daran anschließend wurden Messungen mit  $\text{Ni}^{2+}$  und einem aliphatischen (Aethylen-diamin), einem aromatischen (2,2'-Bipyridin) und einem "gemischten" Liganden (2-Picolylamin, das einen aliphatischen und einen aromatischen Stickstoff besitzt) durchgeführt, die den Einfluss verschiedener Liganden auf die katalytische Aktivität des Nickelions aufzeigen sollten.



Die Messungen wurden - wo dies möglich war - in ungepufferten Systemen der Ionenstärke 0,1 ( $\text{NaClO}_4$ ) bei  $25^\circ \text{C}$  ausgeführt, um allfällige Puffereinflüsse zu eliminieren und um für alle Systeme, das hydratisierte Nickel(II)-Ion, Nickel(II)-Aethyldiamin (II), Nickel(II)-2,2'-Bipyridin (I) und Nickel(II)-2-Picolylamin (III), vergleichbare Bedingungen zu erhalten. Um den Einfluss von Puffern auf die erwähnten Katalysatoren aufzuzeigen, wurde auch eine Reihe von Messungen in Gegenwart von Borat, Phosphat, Acetat und Carbonat durchgeführt.

Ein weiteres Untersuchungsgebiet waren Messungen zur Abklärung der Mechanismen der katalytischen Aktivität des aquatisierten Kupfer(II)-Ions und des Kupfer(II)-2,2'-Bipyridins (IV), wobei ebenfalls die Messbedingungen standardisiert wurden. Frühere Messungen zur Kinetik der Wasserstoffperoxidkatalyse durch Kupfer(II)-2,2'-Bipyridin waren bei natürlicher Ionenstärke von Sigel, Flierl und Griesser<sup>12</sup> ausgeführt worden.



(IV)

## 2. DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES NICKEL(II)-IONS

Die Zerfallsreaktion  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  wird durch Nickel(II)-Ionen katalysiert. Dieses Resultat wurde nach einigen Orientierungsversuchen in einem System von  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  Nickel<sup>2+</sup> (Ionenstärke 0,1,  $\text{NaClO}_4$ ) und  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  Wasserstoffperoxyd gefunden, wobei analoge Lösungen in Abwesenheit von Nickelionen keine Sauerstoffentwicklung zeigten.

Die Versuchsanordnung, die für alle Messungen in ungepufferten Systemen dieselbe ist, ist in Abschnitt 9 (Experimentelles) beschrieben.

### 2.1. Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -Ions in ungepuffelter Lösung

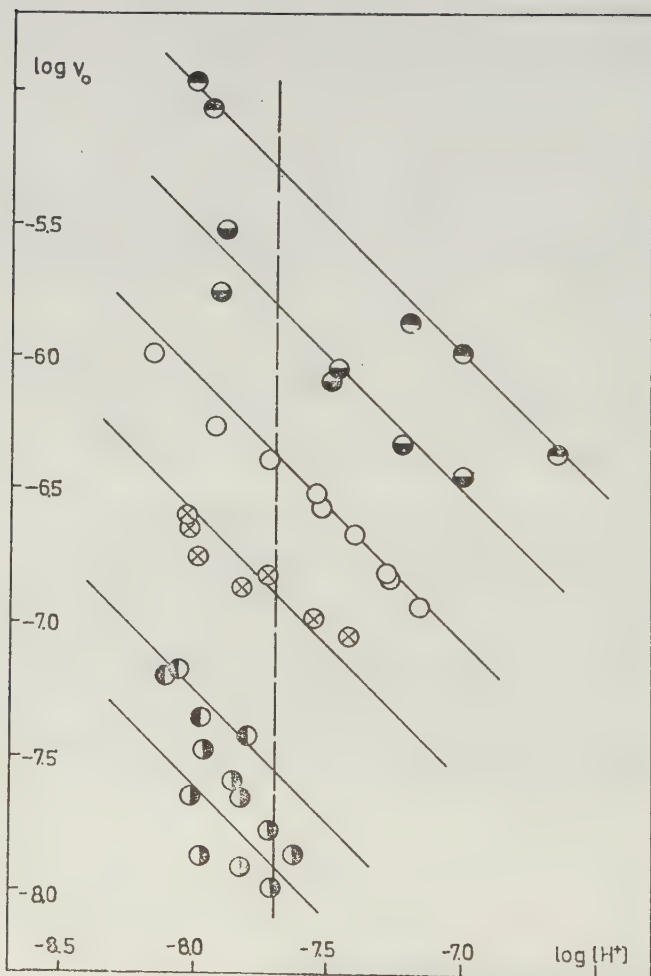
#### 2.1.1. Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion

Figur 2.1. zeigt die Messpunkte mehrerer Messreihen bei verschiedenen  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , bei denen der pH variiert wurde. Durch die Punkte einer Messreihe, die in der Figur durch Auftragen der  $\log v_0$ -Werte ( $v_0$  = Anfangsgeschwindigkeit der  $\text{O}_2$ -Entwicklung; vgl. 9. Experimentelles) gegen den pH dargestellt sind, kann eine Gerade der Steigung -1 gelegt werden, das heisst, die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional  $1/[\text{H}^+]$ .

$$v_0 \sim \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

#### 2.1.2. Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration

Die in Figur 2.1. dargestellten Messreihen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen von  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  und  $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  durchgeführt. Werden die  $\log v_0$ -Werte der verschiedenen Messreihen bei einem bestimmten pH - hier pH 7,7 - der Figur 2.1.

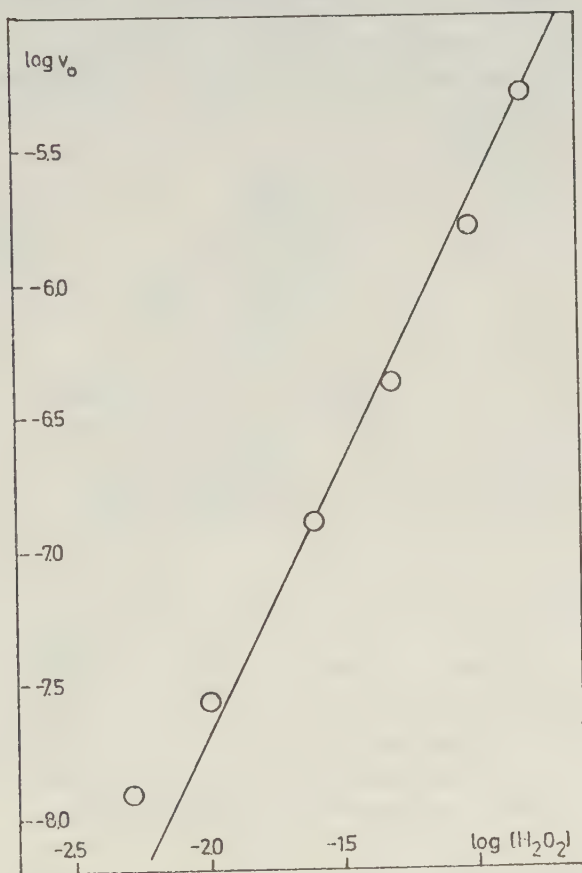


Figur 2.1 Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität von  $\text{Ni}^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0)$  : ●  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , ◐  $10^{-2} \text{ M}$ , ⊗  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , ○  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , ◑  $10^{-1} \text{ M}$ , ●  $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $25^\circ \text{C}$ ,  $I=0,1 (\text{NaClO}_4)$

entnommen und gegen die  $\log [\text{H}_2\text{O}_2]$ -Werte aufgetragen, so lässt sich durch die ermittelten Punkte eine Gerade der Steigung +2 (Figur 2.2.) legen. Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist der Wasserstoffperoxidkonzentration im Quadrat.

$$v_o \sim [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

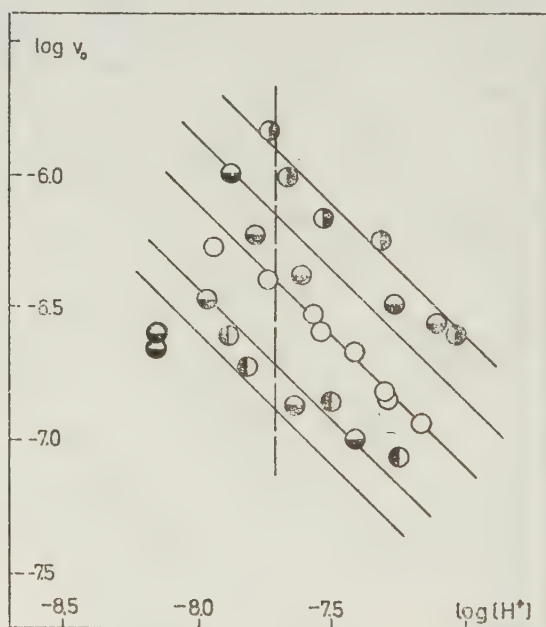


Figur 2.2. Einfluss der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration auf die katalytische Aktivität von  $\text{Ni}^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  M).

$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (vgl. Figur 2.1.) bei pH 7,7

### 2.1.3. Einfluss der Nickel(II)-Konzentration

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung von der Nickel(II)-Konzentration wurden bei verschiedenen pH-Werten Mesreihen durchgeführt, bei welchen die Nickel(II)-Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $8 \cdot 10^{-3}$  M variiert wurde. Die gefundenen  $\log v_o$ -Werte sind in Figur 2.3. gegen den pH aufgetragen. Werden die  $\log v_o$ -Werte bei pH 7,7 gegen den Logarithmus

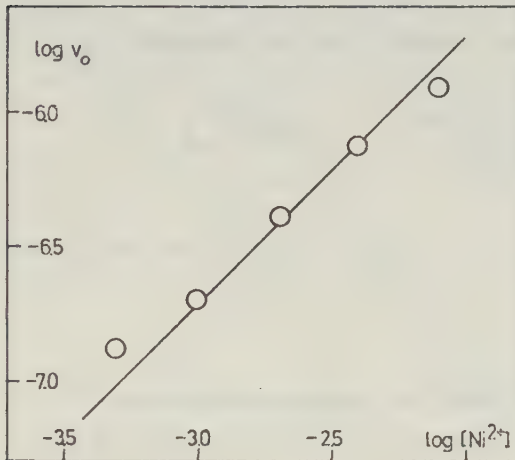


Figur 2.3. Einfluss des pH auf die Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-2}$  M) durch  $\text{Ni}^{2+}$  verschiedener Konzentrationen.

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_o$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei den  $[\text{Ni}^{2+}]$ :  $\bigcirc$   $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $\bullet$   $10^{-3}$  M,  $\bigcirc$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\bullet$   $4 \cdot 10^{-3}$  M,  $\bullet$   $8 \cdot 10^{-3}$  M;  $25^\circ \text{C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

der Nickel(II)-Konzentrationen aufgetragen (Figur 2.4.), so lässt sich durch diese Punkte eine Gerade der Steigung +1 legen, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Nickel(II)-Konzentration.

$$v_o \sim [\text{Ni}^{2+}]$$



Figur 2.4. Einfluss der  $[\text{Ni}^{2+}]$  auf die Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung.

$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[\text{Ni}^{2+}]$  (vgl. Figur 2.3.) bei pH 7,7

#### 2.1.4. Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes

Die gefundenen Proportionalitäten zwischen  $v_o$  und den Konzentrationen der Reaktionspartner lassen sich zu folgendem Geschwindigkeitsgesetz zusammenfassen:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = v_o = k \cdot \frac{[H_2O_2]^2 [Ni^{2+}]}{[H^+]}$$

Die Konstante  $k$  wurde nach der Gleichung

$$k = \frac{v_o \cdot [H^+]}{[H_2O_2]^2 [Ni^{2+}]}$$

errechnet. Es ergibt sich aus 51 Messungen der Mittelwert:

$$k = (1,77 \pm 0,23) \cdot 10^{-9} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$$

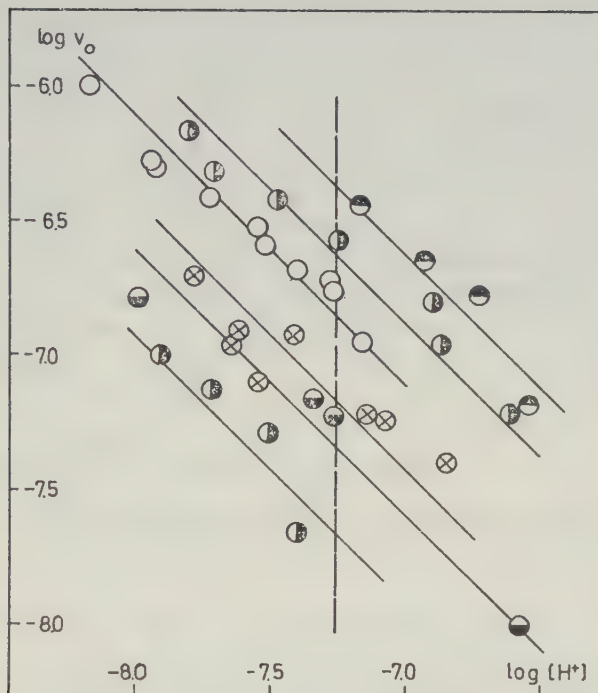
#### 2.1.5. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie der  $Ni^{2+}$ -katalysierten  $H_2O_2$ -Zerfallsreaktion wurde durch Messungen von  $0^\circ \text{ C}$  bis  $45^\circ \text{ C}$  bestimmt.

Es ergibt sich ein Wert von 11,4 kcal/Mol. Die Aktivierungsenergie der unkatalysierten  $H_2O_2$ -Disproportionierung beträgt 48 kcal/Mol<sup>15</sup>. Figur 2.5. zeigt die  $\log v_o$ -Werte gegen den pH aufgetragen, bei den Temperaturen  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $45^\circ \text{ C}$ .

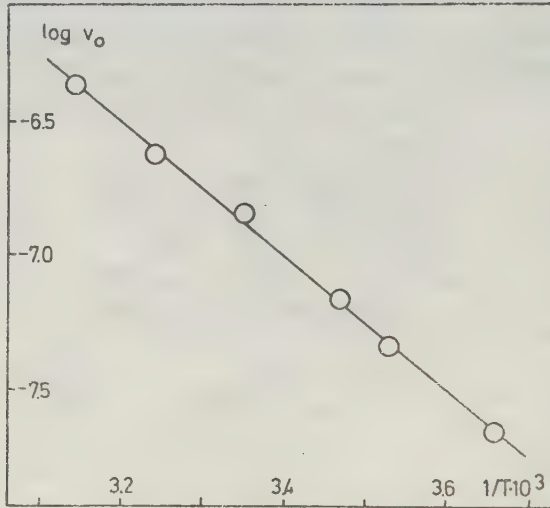
Die Eichung des Oxigraphen auf diese verschiedenen Temperaturen ist im Abschnitt 9. (Experimentelles) beschrieben.

In Figur 2.6. sind die  $\log v_o$ -Werte, die bei pH 7,25 der Figur 2.5. entnommen wurden, gegen die reziproken, absoluten Temperaturen aufgetragen. Es wurde die beste durch diese Punkte gehende Gerade bestimmt und mit deren Steigung die Aktivierungsenergie errechnet.



Figur 2.5 pH-Abhängigkeit der  $\text{Ni}^{2+}$ -katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung bei verschiedenen Temperaturen ( $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ),

Anfangsgeschwindigkeit  $v_o$  ( $\text{Mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei den Temperaturen:  $\circ$   $0^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$   $10^\circ\text{C}$ ,  $\otimes$   $15^\circ\text{C}$ ,  $\circ$   $25^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$   $35^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$   $45^\circ\text{C}$ .  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $I=0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).



Figur 2.6. Bestimmung der Aktivierungsenergie.

$\log v_0$ -Werte der Figur 2.5. bei pH 7,25 gegen  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ )  
 $m = -2,49 \cdot 10^3$ ,  $E = -m(R/0,434) = 11,4 \text{ kcal/Mol}$

## 2.2. Einfluss von Puffer auf die katalatische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -Ions

---

### 2.2.1. Nickel(II) in 0,1 M Boratlösung

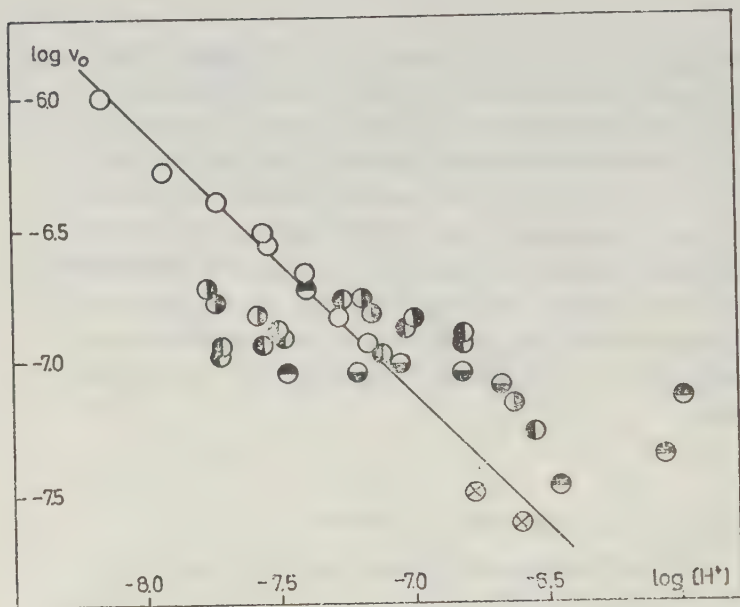
Da bei den Messungen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des Nickel(II)-2,2'-Bipyridins (vgl. Abschnitt 3.2.) in Boratpufferlösung eine Zunahme der Aktivität im Vergleich zum ungepufferten System festgestellt wurde, schienen Kontrollmessungen zur Ueberprüfung der katalytischen Aktivität des aquatisierten Nickel(II)-Ions in 0,1 M Boratlösungen angezeigt.

Ein System  $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Borat}] = 0,1 \text{ M}$  ergibt bei pH 8,1 einen grünen Niederschlag. Das gleiche System bei pH 7,7, wo kein Niederschlag auftritt, wurde im Oxigraphen bei  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  Wasserstoffperoxid gemessen und ergab einen  $\log v_{\text{O}}$ -Wert von -6,36. Der aus dem Geschwindigkeitsgesetz (Abschnitt 2.4.) errechnete  $\log v_{\text{O}}$ -Wert beträgt -6,39. Es zeigt sich somit, dass im pH-Bereich, in dem die Nickelkatalyse durchgeführt wurde, kein Einfluss des Borats festzustellen ist. Allerdings bildet sich auch in der genannten Reaktionslösung (pH 7,7) 2 Minuten nach dem Start ein grüner Niederschlag.

#### 2.2.2.Nickel(II) in Phosphatpufferlösung

Figur 2.7. gibt die Messpunkte einer Versuchsreihe wieder, bei der die Phosphatkonzentration variiert wurde. Die Konzentrationsangaben  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-3}$  und  $10^{-1} \text{ M}$  beziehen sich auf den Gehalt an eingesetztem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Die in Figur 2.7. wiedergegebenen  $\log v_{\text{O}}$ -Werte zeigen, dass die katalytische Aktivität des Nickelions nicht in einfacher Weise von der Phosphatkonzentration abhängt.

Die Messungen im Oxigraphen mit  $\text{Ni}^{2+}$  in 0,1 M Phosphatlösung zeigten eine interessante Anomalie, die nicht geklärt ist und in keinem andern System wiedergefunden wurde: Bei pH-Werten zwischen 6,0 und 7,5 setzt nach 2 Minuten unbedeutender Sauerstoffentwicklung schlagartig eine äusserst lebhaftere Sauerstofffreisetzung ein. Dieselbe Beobachtung wurde bei pH 4,82 gemacht, allerdings verzögerte sich hier das Einsetzen der heftigen Reaktion um ca. 20 Minuten. Vergleicht man die  $v_{\text{O}}$ -Werte der Anfangsreaktion mit denen der Folgereaktion, so stellt man eine Zunahme der Sauerstofffreisetzung um einen Faktor 50 fest. Dieses Verhalten wurde vierfach ohne Abweichung reproduziert.



Figur 2.7. Einfluss der Phosphatpufferkonzentration auf die katalytische Aktivität von  $[\text{Ni}^{2+}]$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  M),

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-2}$  M und Phosphat:  $\bullet$   $10^{-1}$  M,  $\otimes$   $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $\ominus$   $2,5 \cdot 10^{-3}$  M,  $\bullet$   $10^{-3}$  M,  $\bullet$   $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $\circ$  ohne Phosphat;  $25^\circ \text{C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ); für Phosphat =  $0,1$  M  $[\text{Na}^+]_{\text{tot}} = 0,2$  M.

### 2.3. Messgrenzen

Die bei den anfänglichen Messungen gemachten Beobachtungen von Nickelhydroxid-Niederschlägen bei pH-Werten über 8,0 veranlassten uns, eine  $2 \cdot 10^{-3}$  M Nickel(II)-Lösung zu titrieren. Es zeigt sich, dass bei einem pH von 8,4 ein Nickelhydroxid-Niederschlag gebildet wird. Das bedeutet, dass Messungen mit

einem Start-pH > 8,3 nicht möglich sind. Eine weitere Messgrenze ist durch die Wasserstoffperoxidkonzentration gesetzt. Eine günstige Arbeitsbedingung ist eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verdünnung von 1:50 im Oxigraph-Messgefäß, ausgehend von einer 8 M Perhydrol-Stammlösung. Daraus ergibt sich eine höchste  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von ca.  $1,6 \cdot 10^{-1}$  M in der Reaktionslösung. Für sehr langsame Reaktionen ist eine untere Messgrenze durch den Oxigraphen gegeben, indem Reaktionen, die einen  $\log v_o$ -Wert um -8 haben, wegen der geringen Steigung bei der niedrigsten Papiergeschwindigkeit mit einem grossen Unsicherheitsfaktor behaftet sind und Messungen ohne Katalysator häufig eine "Untergrundkatalyse" zeigen, die eine ähnliche Grössenordnung aufweist wie Messungen in Gegenwart von einem Katalysatoren.

### 3. DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES NICKEL(II)-2,2'-BIPYRIDIN-1:1-SYSTEMS

---

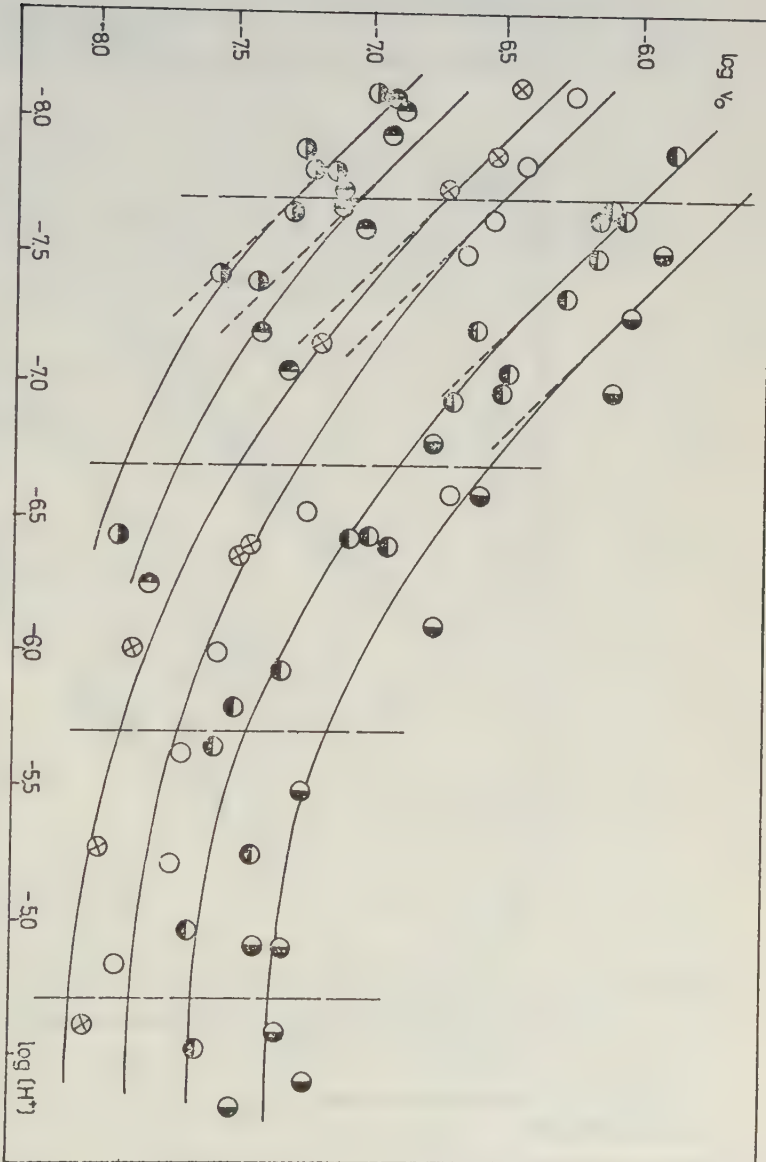
Zur Abklärung der Frage, in welcher Weise ein  $\pi$ -Ligand die katalytische Aktivität des Nickelions auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion beeinflusst, wurde das Nickel-2,2'-Bipyridin-System in ungepufferten Lösungen der Ionenstärke 0,1 ( $\text{NaClO}_4$ ) untersucht. Waldmeier<sup>8</sup> fand in seiner Arbeit bei einer Ligandabhängigkeitsmessung in 0,1 M Boratpuffer, dass der Nickel(II)-2,2'-Bipyridin-1:1-Komplex die aktivste Partikel darstellt. Versuche im ungepufferten System, das Verhältnis  $\text{Ni}^{2+}:\text{Bipy}$  zu variieren, führten zu Niederschlägen. Wir untersuchten deshalb im ungepufferten System nur die katalytische Aktivität eines Nickel(II): Bipyridin-1:1-Gemisches auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierungsreaktion.

#### 3.1. Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -2,2'-Bipyridin-Systems in ungepuffelter Lösung

---

##### 3.1.1. Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion

Bei Messungen zur pH-Abhängigkeit des  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems wurde bei tiefem pH eine katalytische Aktivität festgestellt. Diese Feststellung veranlasste uns, die pH-Abhängigkeitsmessungen über einen Bereich von 4 pH-Einheiten durchzuführen. In Figur 3.1. sind die  $\log v_o$ -Werte gegen den pH aufgetragen für  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen von  $2,5 \cdot 10^{-2}$  bis  $6 \cdot 10^{-1}$  M. Die einzelnen Kurven zeigen zwischen pH 7 und 8 eine pH-abhängige Reaktion (Steigung -1), was bedeutet, dass im erwähnten pH-Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist. Für den pH-Bereich 4 bis 7 ist ein Übergang von der Steigung 0 zu einer Steigung -1 festzustellen. Das bedeutet, die Wasserstoffionenkonzentration ist bei niederen pH-Werten ohne Einfluss auf die katalytische Aktivität des Nickel(II)-2,2'-Bipyridin-1:1-Systems.

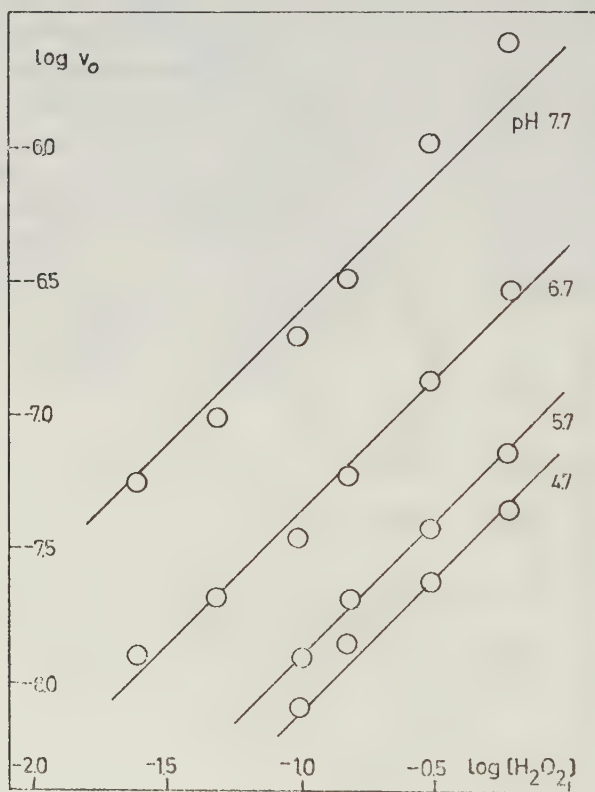


Figur 3.1 Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität des  $Ni^{2+}$ -Bipy-1:1-Gemisches ( $[Ni^{2+}]_{tot} = 10^{-3} M$ ).

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung bei  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) : \bullet 6 \cdot 10^{-1} M, \ominus 3 \cdot 10^{-1} M, \circ 1,5 \cdot 10^{-1} M, \otimes 10^{-1} M, \odot 5 \cdot 10^{-2} M$ .

### 3.1.2. Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration

In Figur 3.2. sind die  $\log v_o$ -Werte, die der Figur 3.1. bei den pH-Werten 7,7 , 6,7 , 5,7 und 4,7 entnommen wurden, gegen den Logarithmus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen aufgezichnet.



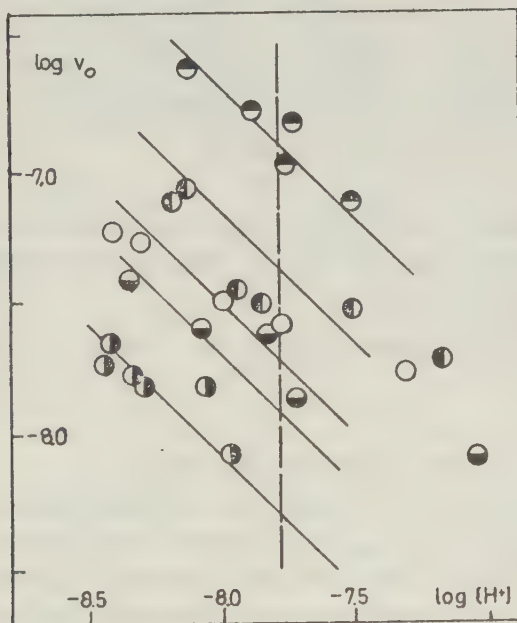
Figur 3.2. Einfluss der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration auf die katalytische Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Gemisches ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ ).

$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (vgl. Figur 3.1.) bei den pH-Werten 4,7 , 5,7 , 6,7 , 7,7 .

Es ergibt sich in allen Fällen eine Gerade der Steigung +1, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Wasserstoffperoxidkonzentration.

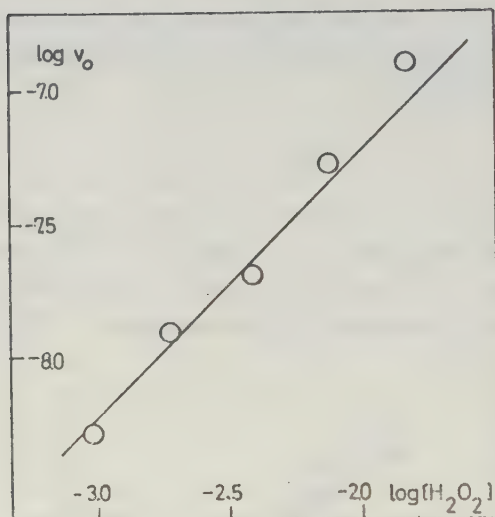
$$v_o \sim [H_2O_2]$$

Weitere Versuche wurden bei höherer Katalysatorkonzentration durchgeführt. Diese Messungen, die in Figur 3.3. für die pH-Abhängigkeit und in 3.4. für die  $H_2O_2$ -Abhängigkeit dargestellt sind, bestätigen die gefundene  $H_2O_2$ -Abhängigkeit.



Figur 3.3. Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität des  $Ni^{2+}$ -Bipy-1:1-Gemisches ( $[Ni^{2+}]_{tot} = 4 \cdot 10^{-3} M$ ).

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_o$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung bei  $[H_2O_2]_{tot}(t=0)$ :  $\bullet$   $1,6 \cdot 10^{-2} M$ ,  $\bullet$   $8 \cdot 10^{-3} M$ ,  $\circ$   $4 \cdot 10^{-3} M$ ,  $\bullet$   $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\bullet$   $10^{-3}$ ;  $25^\circ C$ ,  $I = 0,1$  ( $NaClO_4$ )



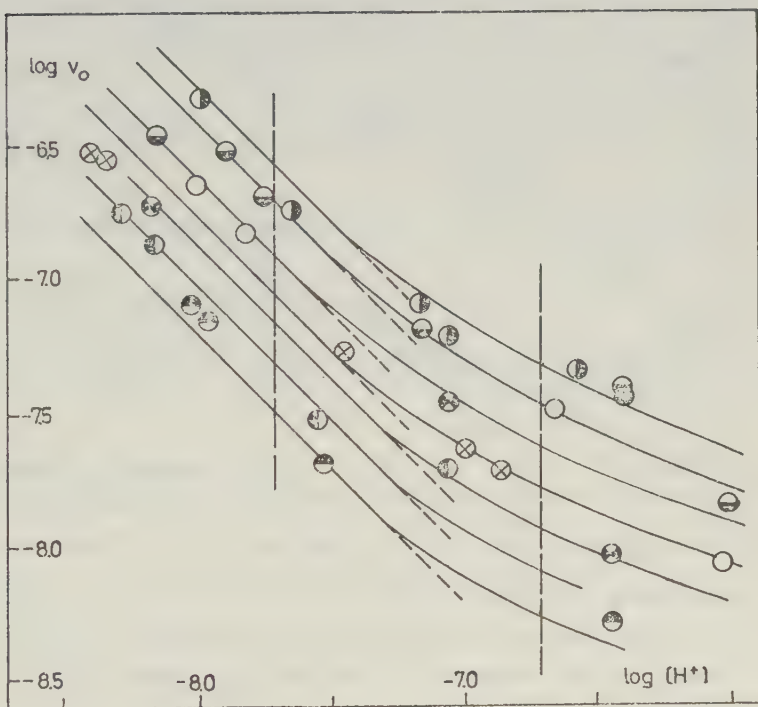
Figur 3.4. Einfluss der  $H_2O_2$ -Konzentration auf die katalytische Aktivität des  $Ni^{2+}$ -Bipy-1:1-Gemisches ( $[Ni^{2+}]_{tot} = 4 \cdot 10^{-3}$  M).

$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[H_2O_2]$  (vgl. Figur 3.3.) bei pH 7,8

### 3.1.3. Einfluss der Katalysatorkonzentration

In Figur 3.5 sind die  $\log v_o$ -Werte der Katalysereaktion mit  $[Nickel(II)] = [Bipyridin]$  von  $10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-3}$  M gegen den pH dargestellt. Die bei pH 7,7 und 6,7 entnommenen  $\log v_o$ -Werte sind in Figur 3.6 gegen den Logarithmus der Nickel(II)- bzw. Bipyridinkonzentration aufgetragen. Es ergibt sich durch diese Punkte eine Gerade der Steigung 0,5, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Wurzel aus  $[Nickel(II)] = [Bipyridin]$ .

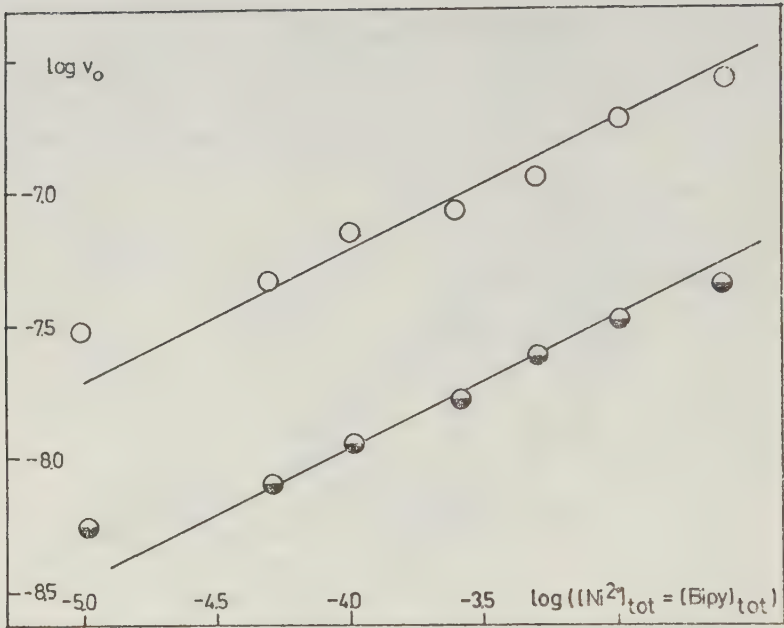
$$v_o \sim ([Ni^{2+}] = [Bipy])^{0,5}$$



Figur 3.5. Einfluss des pH auf die Katalyse der  $H_2O_2$ -Disproportionierung ( $[H_2O_2]_{tot}(t=0) = 10^{-1} M$ ) durch  $Ni^{2+}$ -Bipy-1:1-Gemische verschiedener Konzentration.

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_o$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung bei  $[Ni^{2+}]_{tot} = [Bipy]_{tot} = \bullet 10^{-5} M$ ,  
 $\bullet 5 \cdot 10^{-5} M$ ,  $\odot 10^{-4} M$ ,  $\otimes 2,5 \cdot 10^{-4} M$ ,  $\circ 5 \cdot 10^{-4} M$ ,  $\bullet 10^{-3} M$ ,  
 $\bullet 2 \cdot 10^{-3} M$ ;  $25^\circ C$ ,  $I = 0,1$  ( $NaClO_4$ )

Für den pH-Bereich 4 bis 8 gilt folgende mit den von Anderegg<sup>14</sup> bestimmten Konstanten errechnete Partikelverteilung:  $[Ni^{2+}]_{tot} = [Bipy]_{tot} = 10^{-3} : [Ni^{2+}] = 3,45 \cdot 10^{-4} M$ ,  $[Ni(Bipy)^{2+}] = 3,71 \cdot 10^{-4} M$ ,  
 $[Ni(Bipy)_2^{2+}] = 2,24 \cdot 10^{-4} M$ ,  $[Ni(Bipy)_3^{2+}] = 6 \cdot 10^{-5} M$ .



Figur 3.6. Einfluss der Katalysatorkonzentration.

$\log v_0$ -Werte für verschiedene Konzentrationen an  $[Ni^{2+}]_{tot} = [Bipy]_{tot}$  (vgl. Figur 3.5.) bei pH 6,7  $\bullet$  und 7,7  $\circ$ .

#### 3.1.4. Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes

Die bei den unter 3.1. bis 3.3. beschriebenen Messungen ermittelten Proportionalitäten zwischen  $v_0$  und den Konzentrationen der Reaktionspartner lassen sich zu den zwei folgenden Geschwindigkeitsgesetzen zusammenfassen:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1 \cdot \frac{[H_2O_2] \cdot ([Ni^{2+}] = [Bipy])^{0,5}}{[H^+]} \quad (I)$$

für die pH-abhängige Reaktion, und

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot ([Ni^{2+}] = [Bipy])^{0,5} \quad (II)$$

für die pH-unabhängige Reaktion.

Für die Gesamtreaktion gilt:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[H_2O_2]}{dt} = \left( \frac{k_1}{[H^+]} + k_2 \right) [H_2O_2] \cdot ([Ni^{2+}] = [Bipy])^{0,5} \quad (III)$$

### 3.1.5. Bestimmung von $k_1$ und $k_2$

Die Konstante  $k_1$  wurde aus den  $\log v_o$ -Werten bei  $pH \geq 7,5$  nach der Formel

$$k_1 = \frac{[H^+] \cdot v_o}{[H_2O_2] \cdot ([Ni^{2+}] = [Bipy])^{0,5}}$$

errechnet und ergab den Wert  $(1,35 \pm 0,18) \cdot 10^{-12} \text{ Mol}^{0,5} \text{ l}^{-0,5} \text{ sec}^{-1}$ .

Die Konstante  $k_2$  wurde aus den  $\log v_o$ -Werten bei  $pH \leq 5,0$  nach der Formel

$$k_2 = \frac{v_o}{[H_2O_2] \cdot ([Ni^{2+}] = [Bipy])^{0,5}}$$

errechnet und ergab den Wert  $k_2 = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ Mol}^{-0,5} \text{ l}^{0,5} \text{ sec}^{-1}$ .

Diese beiden Konstanten wurden verwendet, um pH-Abhängigkeitskurven mittels Gleichung (III) für die  $H_2O_2$ -Konzentrationen

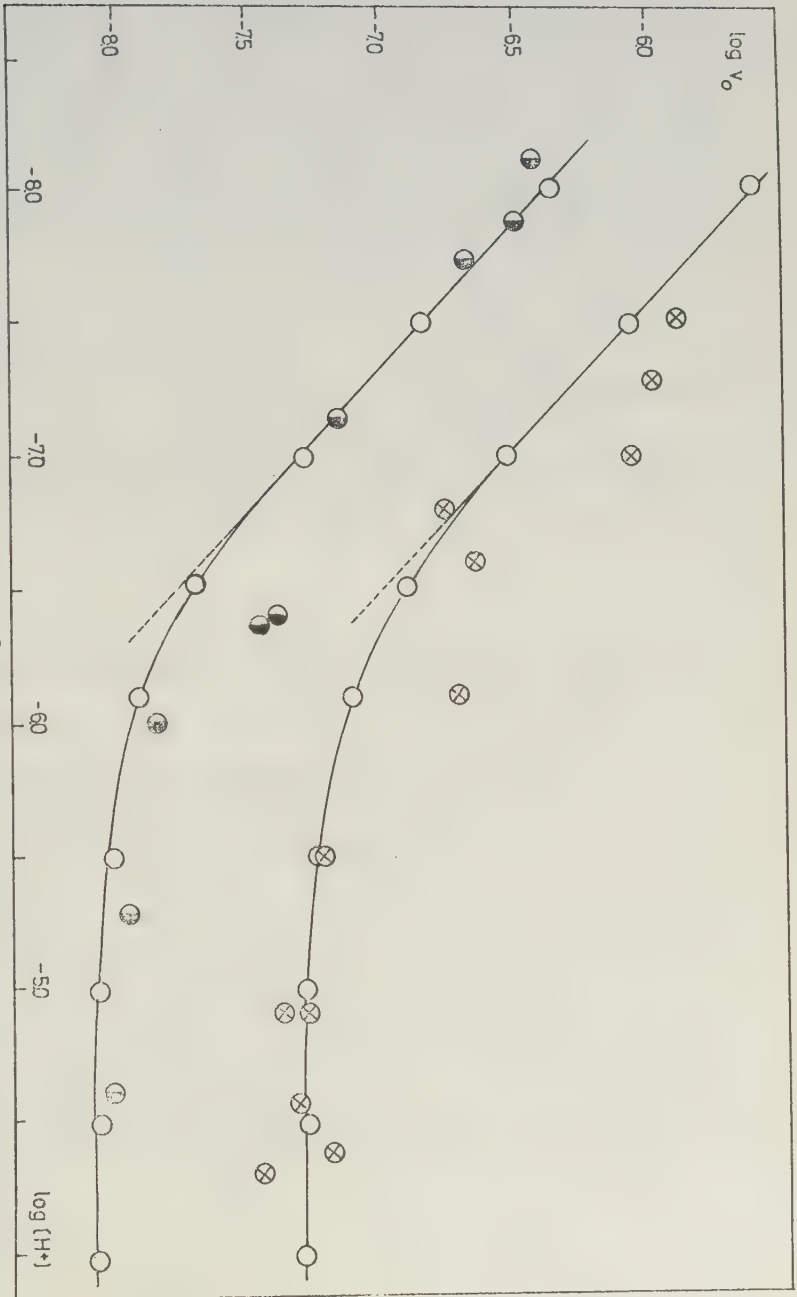
$10^{-1}$  und  $6 \cdot 10^{-1}$  M zu errechnen. Die errechneten Kurven sind in Figur 3.7. mit den experimentellen Kurven verglichen, wobei sich eine brauchbare Übereinstimmung ergibt. Die relativ starken Abweichungen bei höheren Wasserstoffperoxidkonzentrationen sind auf Schwierigkeiten zurückzuführen bei der Bestimmung eines echten Start-pH, was im Abschnitt 9. (Experimentelles) eingehend beschrieben ist.

### 3.1.6. Ausbildung des $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Komplexes

Der  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Komplex ist in Lösung bei pH-Werten zwischen 4,5 und 8,0 zu 37,1 % ausgebildet. Dieses Resultat beruht auf Berechnungen mit den von Anderegg<sup>14</sup> bestimmten Komplexbildungskonstanten. Im selben pH-Bereich beträgt die freie Nickelkonzentration 34,5 %. Der Versuch, die berechneten  $v_o$ -Werte der katalytischen Aktivität des Nickelions von den experimentellen  $v_o$ -Werten der ( $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Bipy}]$ )-Katalyse zu subtrahieren, um eine Aussage über die reine von ( $\text{Ni}^{2+} = \text{Bipy}$ )-katalysierte Reaktion zu erhalten, scheiterten, da die Differenz der  $\log v_o$ -Werte zu klein ist. Der Nickel(II)-1:1-Bipyridin-Komplex darf jedoch wohl trotzdem als eigentlicher Katalysator betrachtet werden, da die gefundenen Proportionalitäten sich von den bei  $\text{Ni}^{2+}$  beobachteten wesentlich unterscheiden und das aquatisierte Nickelion bei niedern pH-Werten keine katalytische Aktivität zeigt. Dazu kommt noch, dass Waldmeier<sup>8</sup> - wie bereits erwähnt - eindeutig zeigen konnte, dass in 0,1 M Boratpuffer der  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$ -Komplex die katalytisch aktivste Partikel ist.

### 3.1.7. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie durch Messungen bei den Temperaturen  $5^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $35^\circ$  und  $45^\circ$  C ergab bei



Figur 3.7 Einfluss des pH auf die durch das  $Ni^{2+}$ -Bipy-1:1-System katalysierte  $H_2O_2$ -Disproportionierung.

Vergleich der  $\log v_0$ -Werte O , nach Gleichung (III) Seite 23 berechnet, ●  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) \cdot 10^{-1} M$ ,  $6 \times 10^{-1} M$  X.

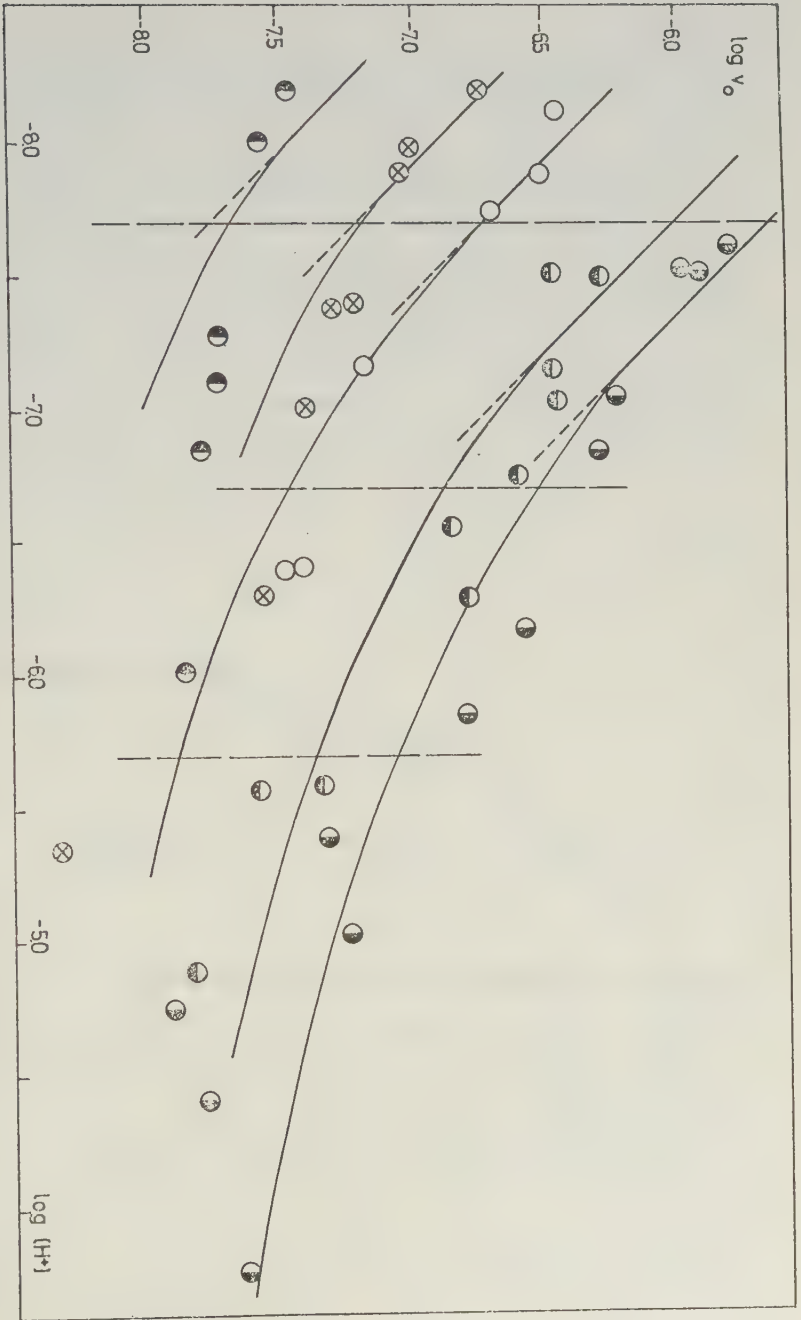
pH 7,7 und pH 6,7 den Wert 20,5 kcal/Mol aus dem Mittel der Steigungen der beiden Geraden (Figur 3.9.). Die Aktivierungsenergie für die unkatalysierte Reaktion beträgt 48 kcal/Mol. In den Figuren 3.8. und 3.9. sind die  $\log v_o$ -Werte gegen den pH bei den verschiedenen Temperaturen und die  $\log v_o$ -Werte bei den pH-Werten 7,7 , 6,7 und 5,7 gegen  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ) dargestellt. Die Aktivierungsenergie wurde aus den Steigungen der Geraden durch die Punkte der Figur 3.9. errechnet.

### 3.1.8. Messgrenzen

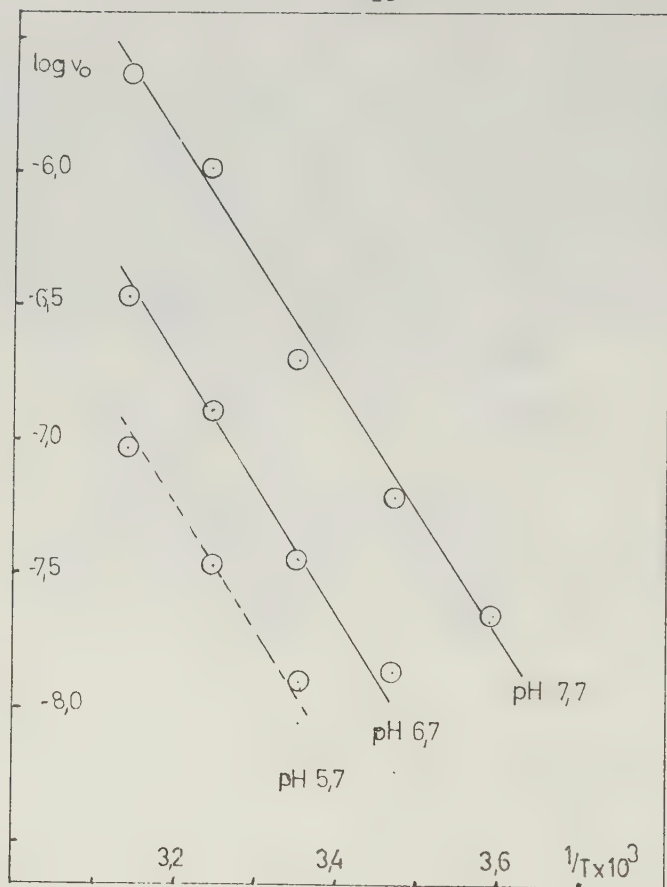
Die unter 2.3 erwähnten Messgrenzen gelten auch für das System  $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Bipy}] = 1 : 1$  , wobei die geringe Löslichkeit des Bipyridins eine zusätzliche Beschränkung ergibt.

### 3.2. Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -2,2'-Bipyridin-Systems in Boratpuffer

Die Resultate der Messungen im ungepufferten System  $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Bipy}] = 1:1$  bestätigen die von Waldmeier<sup>8</sup> in Boratpuffer gefundene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktionspartner. Ein direkter Vergleich der Messungen ist jedoch problematisch, da 1.) eine Zunahme der katalytischen Aktivität durch den Boratpuffer bewirkt wird und 2.) der pH-Bereich der Messungen im ungepufferten System nur bis pH 8 ausgedehnt werden konnte. Aus diesen Gründen wurden weitere Messungen in Boratpuffer durchgeführt, um einerseits die Boratabhängigkeit zu überprüfen und andererseits die Resultate aus<sup>8</sup> mit unseren Messungen direkt zu vergleichen und zu ergänzen.



Figur 3.8 pH-Abhängigkeit der durch das  $Ni^{2+}$ -Bipy-1:1-Gemisch katalysierten  $H_2O_2$ -Disproportionierung Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung bei den Temperaturen : ●  $5^\circ C$ , ⊗  $15^\circ C$ , ○  $25^\circ C$ , ◐  $35^\circ C$ , ●  $45^\circ C$ .  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) = 10^{-1} M$ .  $I=0,1 (NaClO_4)$ .



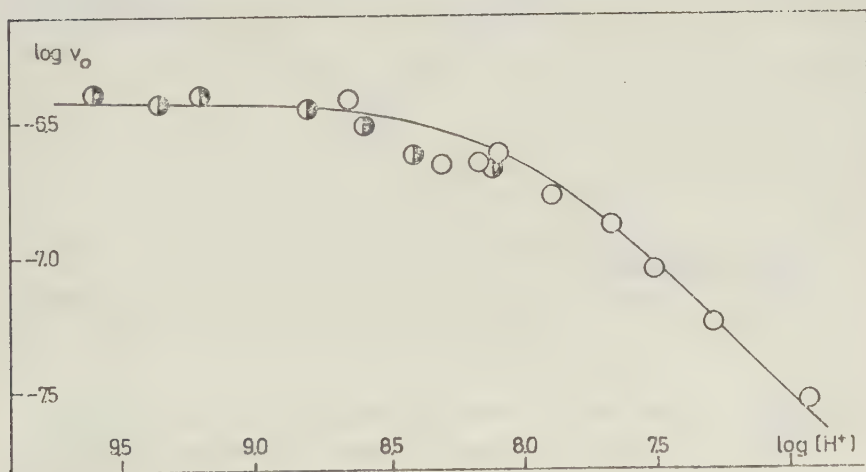
Figur 3.9 Bestimmung der Aktivierungsenergie.

$\log v_0$ -Werte der Figur 3.8 bei pH 5,7; 6,7; 7,7 gegen  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ). Mittlere Steigung  $\bar{m} = -4,32 \cdot 10^3$ .

$$\Delta E = -m(R/0,434) = 20,5 \text{ kcal/Mol.}$$

### 3.2.1. Einfluss des pH auf die Katalyse des $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls in 0,1 M Borat

Ein erster Versuch, einen Zusammenhang zu finden zwischen der von uns gemessenen pH-Abhängigkeit und den von Waldmeier<sup>8</sup> gefundenen Werten, ist in Figur 3.10. dargestellt. Die Messungen wurden bei konstanter 0,1 M Boratkonzentration über den Pufferbereich hinaus bis pH 7 durchgeführt. Die neuen Messungen bestätigen die Annahme<sup>8</sup> einer Sättigungskurve, die aus einer Geraden der Steigung 1 hervorgeht. Die Punkte ● (Waldmeier) und ○ (Wyss) zeigen die sehr gute Reproduzierbarkeit dieser Oxigraphmessungen, die absolut unabhängig voneinander und zudem mit verschiedenen Geräten, in einem Zeitabstand von 2 Jahren, durchgeführt wurden.

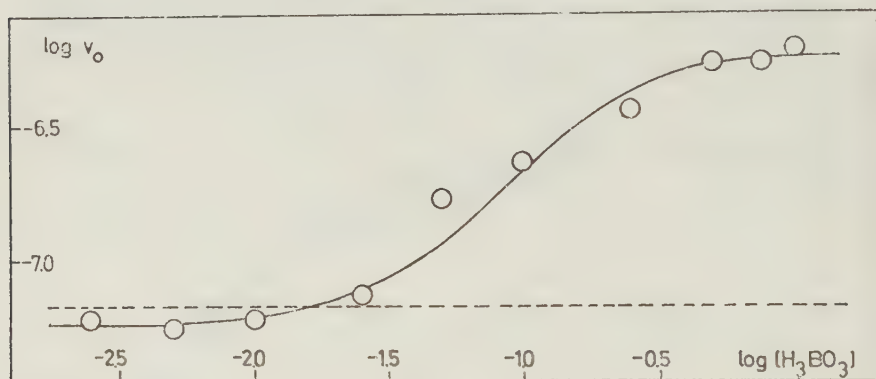


Figur 3.10. Einfluss des pH auf die durch das  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Gemisch katalysierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung in 0,1 M Borat.

log  $v_o$ -Werte der Anfangsgeschwindigkeit ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-1}$ ,  $25^\circ \text{C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ); ● Waldmeier, ○ Wyss

### 3.2.2. Einfluss der Boratkonzentration

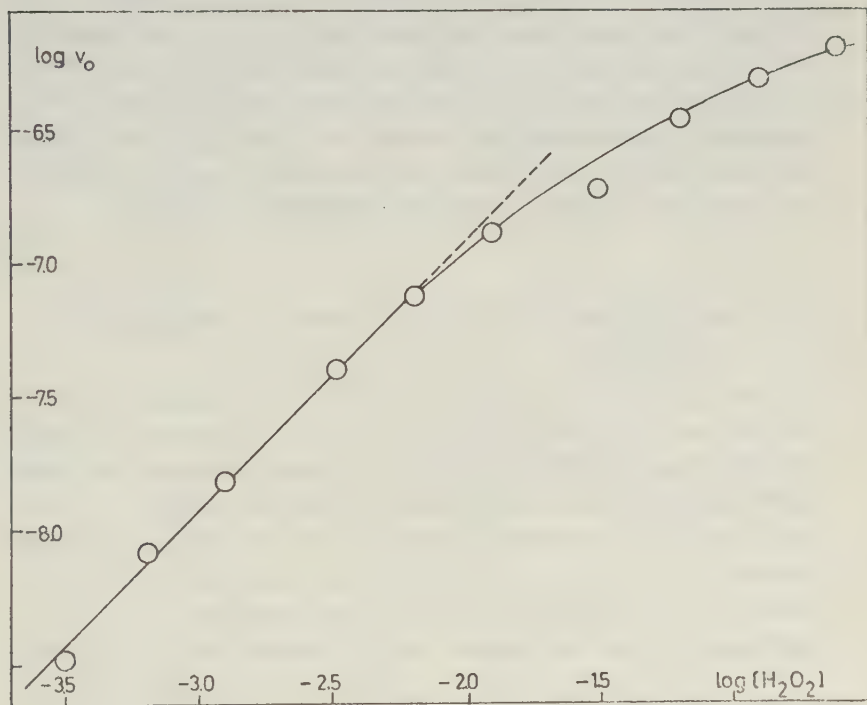
In Figur 3.11. sind die  $\log v_o$ -Werte bei konstantem pH (8,10) gegen den Logarithmus der Boratkonzentration aufgetragen. Der berechnete  $\log v_o$ -Wert der ungepufferten Katalyse liegt unter diesen Bedingungen bei -7,2. Die Boratkonzentration ist ohne Einfluss bei  $2,5 \cdot 10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  M, die katalytische Aktivität nimmt dann zu bis zu einem Sättigungswert bei ca. 1-molarer Lösung. Es kann somit festgehalten werden, dass 1-molare Boratlösung die katalytische Aktivität des Nickel(II)-Bipyridin-1:1-Systems um einen Faktor ca. 8 beschleunigt.



Figur 3.11. Einfluss der Boratkonzentration auf die katalytische Aktivität des  $Ni^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems ( $[Ni^{2+}] = 10^{-3} M$ ). Boratabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_o$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung bei pH 8,1,  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) = 1.25 \cdot 10^{-1} M$ ,  $25^\circ C$ ,  $I = 0,1$  ( $NaClO_4$ ). Gestrichelte Linie = berechneter  $v_o$ -Wert nach Gleichung (III) Seite 23 der ungepufferten  $Ni(Bipy)_2^{2+}$ -Katalyse.

### 3.2.3. Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration

In Figur 3.12. ist die Abhängigkeit der Katalyse von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration in 0,1 M Boratpuffer bei pH 7,65 dargestellt. Es zeigt sich eine leichte Abflachung der Kurve zu einem Sättigungsgebiet, wobei Messungen bei noch höherer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration nicht möglich sind, d.h. das eigentliche Gebiet der Sättigung nicht erreicht werden kann. Weitere Versuche,



Figur 3.12. Einfluss der  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  auf die katalytische Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems in 0,1 M Borat ( $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ).

$\text{H}_2\text{O}_2$ -Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei pH 7,65,  $25^\circ \text{C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ )

bei einem Unterschuss von  $\text{H}_2\text{O}_2$  - verglichen mit  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$  - zusätzliche Messwerte zu erhalten, scheiterten an der schweren Löslichkeit von 2,2'-Bipyridin.

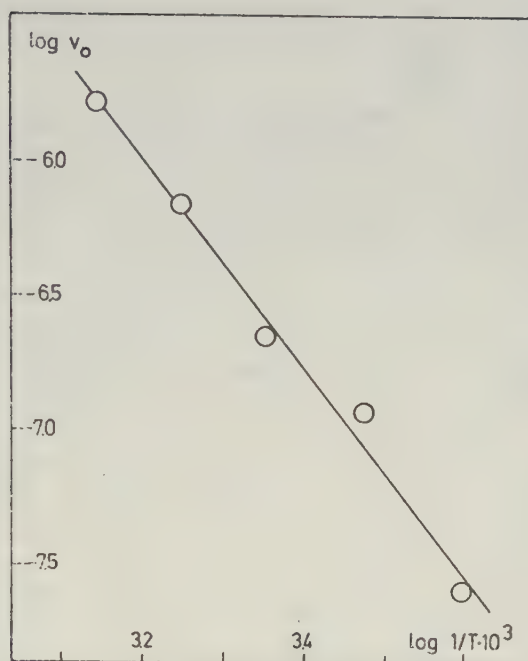
#### 3.2.4. Bestimmung der Aktivierungsenergie in 0,1 M Boratpuffer

Im Zusammenhang mit der erhöhten Aktivität des  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$  in Boratpuffer stellt sich auch die Frage, ob ein Einfluss auf die Aktivierungsenergie festzustellen sei. Zur Abklärung dieser Frage wurde die Aktivierungsenergie bei pH 8,30 bestimmt. Sie ergibt den Wert 17,9 kcal/Mol gegen 20,5 kcal/Mol für die Katalyse im ungepufferten System. In Figur 3.13. sind die gemessenen  $\log v_o$ -Werte gegen  $1/T$  dargestellt: aus der Steigung der Geraden wurde die Aktivierungsenergie errechnet.

#### 3.3. Messungen zum $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-System in Phosphatpuffer

Da Messungen mit dem ungepufferten  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-System bei pH-Werten über 8 nicht möglich sind (mit dem ungepufferten System kann der Sättigungsbereich für die pH-Abhängigkeit infolge Niederschlagsbildung nicht erreicht werden), wurde versucht, in einem 0,05 molaren Phosphatpuffer einen Sättigungsbereich zu messen.

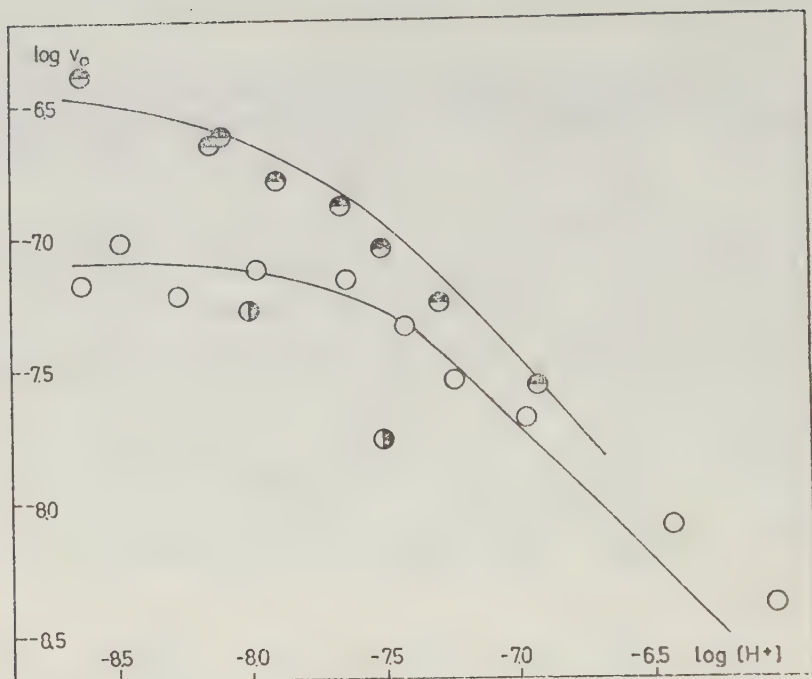
Figur 3.14. zeigt einen Vergleich der Messungen -  $\log v_o$  aufgetragen gegen den Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration - in 0,1 M Borat ●, sowie in 0,05 M Phosphat ( $[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M}$ ) ○ und zwei berechnete Punkte des ungepufferten Systems nach Gleichung (III) Seite 23 ( $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Bipy}] = 10^{-3}$ ) ○. Dieser Figur kann entnommen werden, dass die Katalysereaktion in Phosphatpuffer eine Sättigung bei ca. pH 7,5 erfährt. Die katalytische Aktivität in Phosphatpuffer ist im Sättigungsbereich geringer als diejenige in Boratpuffer. Die Messwerte in Phosphat verglichen mit den berechneten Werten der unge-



Figur 3.13. Bestimmung der Aktivierungsenergie in 0,1 M Borat für die katalytische Aktivität von  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1 ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ ).

$\log v_0$ -Werte bei pH 8,3 gegen  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ );  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; Temperaturen  $5^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$ ,  $45^{\circ} \text{ C}$ ;  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ),  $m = -3,906 \cdot 10^3$ ,  $\Delta E = -m(R/0,434) = 17,92 \text{ kcal/Mol}$ .

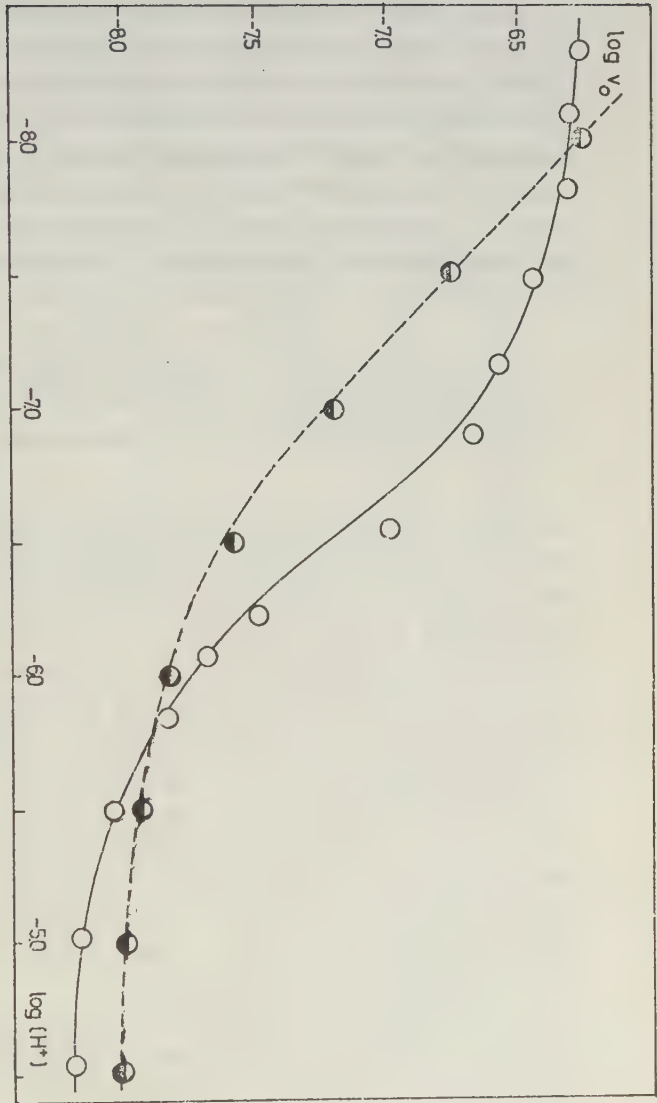
pufferten Reaktion zeigen im Bereich der Steigung -1 eine etwas erhöhte Aktivität. Da bei der hier gewählten Anfangskonzentration von  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  an  $\text{H}_2\text{O}_2$  der im ungepufferten System gefundene pH-unabhängige Reaktionsteil infolge zu geringer Aktivität nicht überprüft werden konnte, wurde eine zusätzliche



Figur 3.14. Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems ( $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ) in 0,1 M Borat und 0,05 M Phosphat.

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung mit  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  in 0,1 M Borat ●, 0,05 M Phosphat ○,  $25^\circ \text{C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ );  
 ⊙ berechnete Punkte nach Gleichung (III) Seite 23.

Messreihe durchgeführt mit  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  und diese über einen pH-Bereich von 4,5 bis 8,5 ausgedehnt. In der Figur 3.15. sind die Messwerte  $-\log v_0$  gegen pH - dargestellt. Vergleichsweise sind nach dem Geschwindigkeitsgesetz (III) der Seite 23 errechnete Punkte aufgetragen. Die pH-unabhängige Reaktion bei niederem pH wird bestätigt und ist ein weiterer Hinweis für die Beteiligung von nicht dissoziiertem  $\text{H}_2\text{O}_2$  an der Zerfallsreaktion in diesem pH-Bereich.



Figur 3.15 Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität des  $Ni^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems ( $[Ni^{2+}] = 10^{-3}$  in 0,05 M Phosphat.

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung mit  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-1} M$ ,  $25^\circ C$ ,  $I=0,1$  ( $NaClO_4$ ) in 0,05 M Phosphat O, berechnete Punkte nach Gleichung (III) Seite 23 ●.

#### 4. DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES $\text{Ni}^{2+}$ -AETHYLENDIAMIN-SYSTEMS

---

Die Messungen im ungepufferten Nickel-Aethylendiamin-System sollen Auskunft geben über den Einfluss eines aliphatischen Liganden auf die katalytische Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions. Es wurde das Verhältnis  $\text{Ni}^{2+}$ :Aethylendiamin = 1:2 gewählt, für das Waldmeier<sup>8</sup> mittels Ligandabhängigkeitsmessungen in Boratpuffer die höchste Aktivität ermittelt hatte. Es wurde in der Folge versucht, Messungen sowohl in ungepufferten als auch in gepufferten Systemen durchzuführen. (Aethylendiamin = en)

##### 4.1. Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -Aethylendiamin-Systems in ungepuffelter Lösung

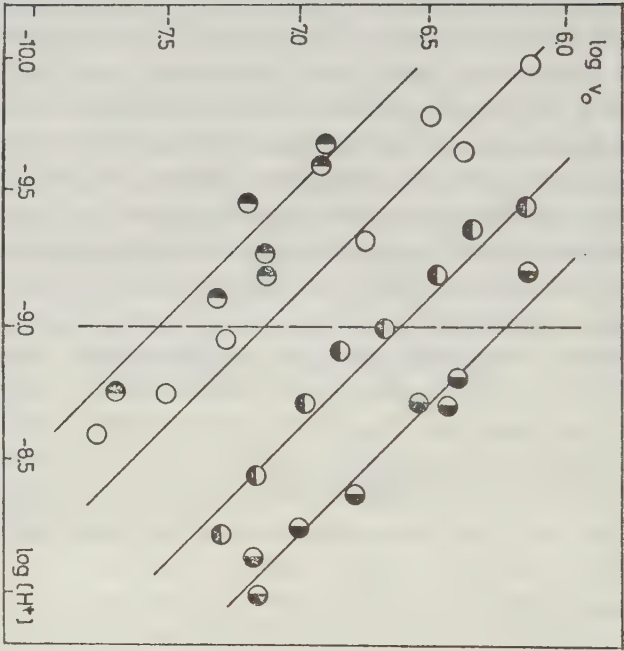
---

Versuche, durch Variation des Konzentrationsverhältnisses Nickel(II)/Aethylendiamin das aktivste Verhältnis zu finden, zeigten, dass eine Aethylendiaminlösung eine sehr ähnliche katalytische Aktivität besitzt wie das  $\text{Ni}^{2+}$ -en-1:2-System mit gleichen Konzentrationen an en. Da wir als Ursache der katalytischen Aktivität der en-Lösung Spuren eines Metallions vermuteten, wurde versucht, das Aethylendiamin über das kristallisierbare Aethylendiaminhydrochlorid zu reinigen - unter Ausschaltung jeglicher Möglichkeit eines Kontaktes mit Metallen - ebenso durch wiederholte Destillation des Aethylendiamins und Verwendung der reinsten kommerziell erhältlichen Natronlauge und Perchlorsäure für die Einstellung des pH. Es gelang jedoch nicht, im ungepufferten System die katalytische Aktivität der en-Lösung zu unterdrücken.

Sigel und Kaden<sup>13</sup> hatten im System  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$  nach 2 Stunden Reaktionszeit neben unbekannten Oxidationsprodukten von Aethylendiamin Glycin gefunden, das sie mit Hilfe von Dünn-

schichtschromatografie nachwiesen. Die Vermutung, Aethylen-diamin könnte im System  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ni(en)}_2^{2+}$  ebenfalls zu Glycin oxidiert werden, liess sich jedoch nicht bestätigen. Eine Prüfung mittels Dünnschichtchromatografie mit Proben, die nach 5, 10, 30 und 120 Minuten Reaktionszeit entnommen wurden, zeigte nicht die geringsten Spuren von Glycin, das vergleichsweise in einer Verdünnungsreihe mit aufgetragen wurde. Trotz den erwähnten Schwierigkeiten versuchten wir, die Abhängigkeiten zwischen  $v_o$  und den Reaktionspartnern wenigstens abzuschätzen.

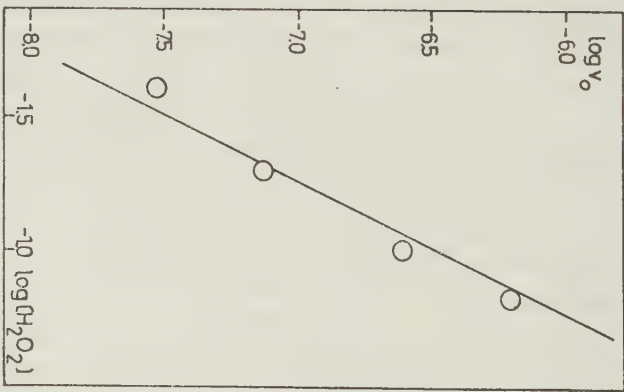
Zunächst wurden Messungen zur pH-Abhängigkeit ausgeführt. In Figur 4.1. sind die  $\log v_o$ -Werte gegen den pH aufgetragen. Durch die einzelnen Messreihen mit variiertem  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  lassen sich Geraden der Steigung -1 legen, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional  $1/[\text{H}^+]$ . Die Messungen im pH-Gebiet von 8 bis 10 sind korrigiert für eine schwache Eigenkatalyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ , d.h. die in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$  gemessenen  $v_o$ -Werte für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung wurden von den  $v_o$ -Werten bei  $\text{Ni}^{2+}$ -en-1:2-Katalyse subtrahiert. Zur Bestimmung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abhängigkeit wurden die Ergebnisse der pH-Abhängigkeitsmessung wie folgt ausgewertet; In der Figur 4.2. sind die  $\log v_o$ -Werte, die den Kurven der Figur 4.1. bei pH 9 entnommen wurden, gegen den  $\log$  der Wasserstoffperoxidkonzentration aufgetragen. Es lässt sich durch die Punkte eine Gerade der Steigung +2 legen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit proportional  $[\text{H}_2\text{O}_2]^2$ . Danach wurden Messungen zur Katalysatorabhängigkeit durchgeführt. In der Figur 4.3. sind die  $\log v_o$ -Werte gegen den pH dargestellt bei variierten  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = \frac{1}{2}[\text{en}]_{\text{tot}}$ -Konzentrationen. Die in der Figur 4.4. dargestellten  $\log v_o$ -Werte aus der Figur 4.3. sind bei pH 9 gegen den  $\log$  der Konzentration von  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$  aufgetragen und ergeben eine Gerade der Steigung +1, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der  $[\text{Ni(en)}_2^{2+}]$ . Letztere wurde mit den von Griesser und Sigel<sup>16</sup> bestimmten Konstanten errechnet.



Figur 4.1

Einfluss des pH auf die katalatische Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -en-1:2-Systems ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ ).

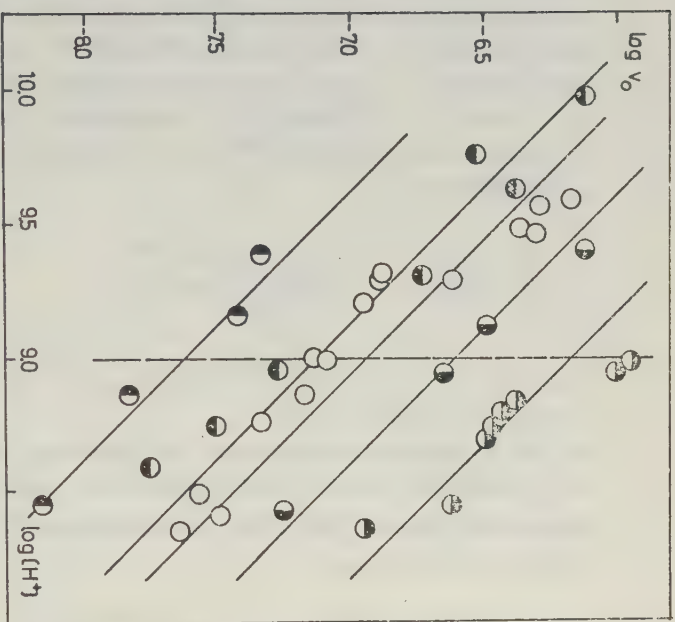
pH-Abhängigkeit von  $v_o$  ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}} (t=0) : \text{O} \ 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \text{O} \ 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \text{O} \ 10^{-1} \text{ M}, \text{O} \ 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .  $25^\circ \text{C}$ ,  $I=0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).



Figur 4.2

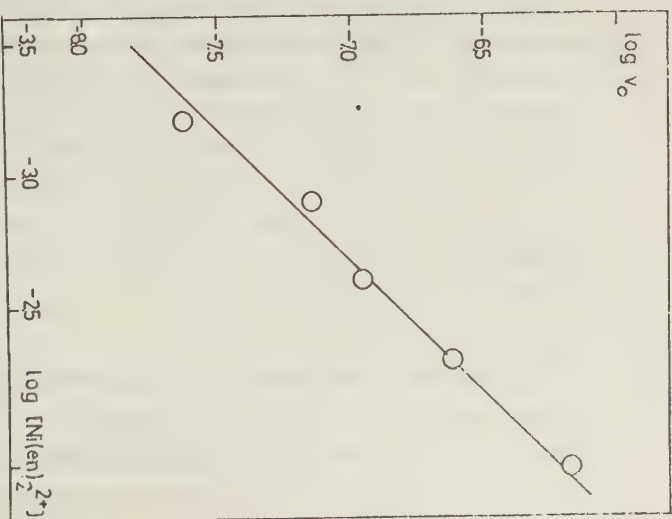
Einfluss der  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  auf die katalatische Aktivität.

$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (vgl. Figur 4.1) bei pH 9,0.



Figur 4.3 Einfluss des pH auf die Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-}2\text{-}2\text{M}$ -Disproportionierung ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) durch  $\text{Ni}^{2+}$ -en-1:2 verschiedener Konzentrationen.

pH-Abhängigkeit von  $v_0$  ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tgt}} = \frac{1}{2} [\text{en}]_{\text{tgt}}$ : ○  $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , ◐  $10^{-3}\text{M}$ , ○  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , ◐  $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , ○  $10^{-2}\text{M}$ .  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{I} = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).



Figur 4.4 Einfluss der  $[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]$  auf  $\log v_0$ -Werte für verschiedene  $[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]$  auf die katalytische Aktivität

(vgl. Figur 4.3) bei pH 9,0.

Die gefundenen Proportionalitäten der Reaktionspartner lassen sich zu folgendem Geschwindigkeitsgesetz zusammenfassen, das jedoch wegen der erwähnten Eigenkatalyse von en nur mit grossem Vorbehalt zu Vergleichen herangezogen werden kann. Immerhin scheint die Feststellung interessant, dass für die Aktivität des aquatisierten  $\text{Ni}^{2+}$  das gleiche Geschwindigkeitsgesetz gefunden wurde.

$$v_{\text{O}} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{Ni(en)}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

k wurde zu  $(3,5 \pm 1) \cdot 10^{-11} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$  für  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = \frac{1}{2} [\text{en}]_{\text{tot}}$  abgeschätzt.

Die Aktivierungsenergie wurde im Temperaturbereich 15 bis  $45^\circ \text{C}$  gemessen und aus den Figuren 4.5. und 4.6. in gewohnter Weise ausgewertet. Sie ergab den Wert 15,7 kcal/Mol.

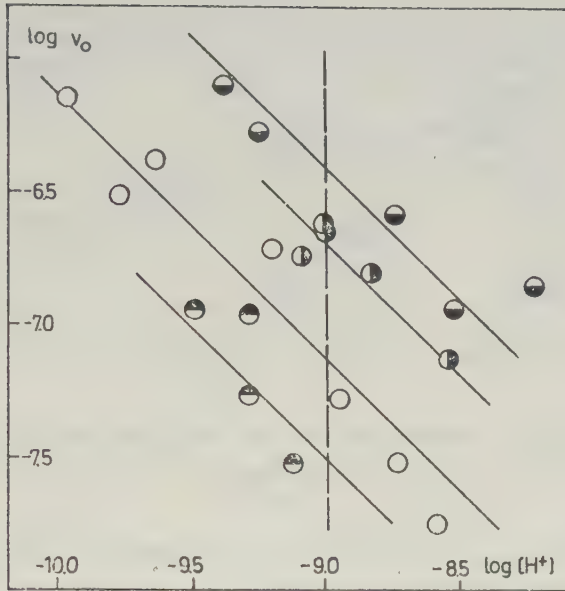
#### 4.2. Katalytische Aktivität des $\text{Ni}^{2+}$ -Aethylendiamin-Systems in Boratpuffer

---

Orientierungsversuche im System Aethylendiamin- $\text{H}_2\text{O}_2$  in 0,1 M Boratpuffer ( $[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M}$ ) bei pH 9,58 ergaben, dass en allein eine kaum messbare katalytische Aktivität zeigt, wogegen beim System  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Aethylendiamin-1:2 ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ ) eine relativ hohe katalytische Aktivität beobachtet werden konnte. Es wurde nun versucht, die Einflüsse der verschiedenen Reaktionspartner auf die Geschwindigkeit der Katalyse im Boratpuffersystem zu bestimmen und unsere Messwerte mit denen von Waldmeier<sup>8</sup> zu vergleichen.

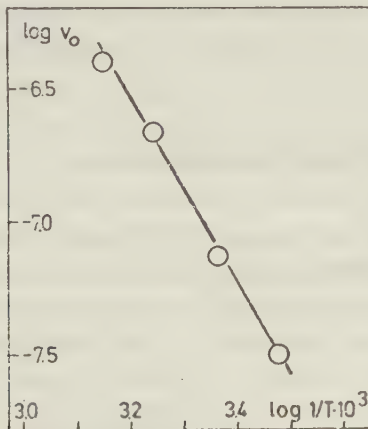
##### 4.2.1. Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion

In der Figur 4.7. sind vergleichsweise die von uns gemessenen Werte (○) und diejenigen von Waldmeier (●) aufgetragen. Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung gut.



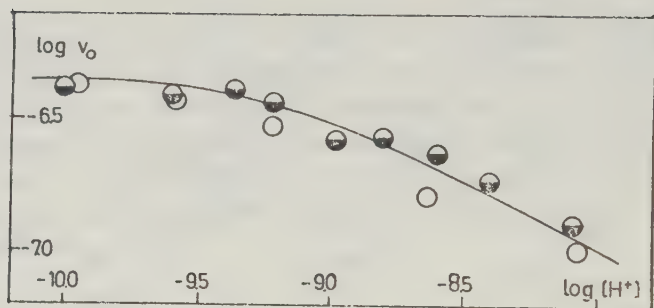
Figur 4.5. pH-Abhängigkeit der  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$ -katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung bei verschiedenen Temperaturen ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ ).

Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei den Temperaturen:  $\bullet$   $15^\circ$ ,  $\circ$   $25^\circ$ ,  $\bullet$   $35^\circ$ ,  $\bullet$   $45^\circ \text{ C}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).



$\log v_0$ -Werte der Figur 4.5. bei pH 9,0 gegen  $1/T$  ( $^\circ\text{K}$ ),  $m = -3,43 \cdot 10^3$ ,  $\Delta E = -m(R/0,434) = 15,72 \text{ kcal/Mol}$

Figur 4.6. Bestimmung der Aktivierungsenergie.



Figur 4.7. Einfluss des pH auf die katalatische Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -en-1:2-Systems in 0,1 M Borat ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ ).

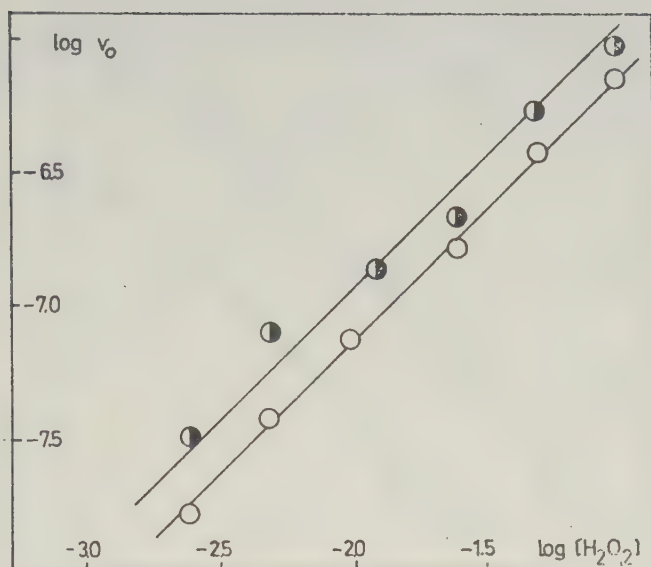
pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $25^\circ \text{ C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ), ● Waldmeier, ○ Wyss

#### 4.2.2. Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration

In der Figur 4.8. sind die  $\log v_0$ -Werte einer Messreihe mit variiertem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration dargestellt (○ pH 8,09). Auch hier wurden die Werte von Waldmeier<sup>8</sup> mit aufgetragen (○ pH 8,10). Es bestätigt sich die direkte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration.

#### 4.2.3. Einfluss der Katalysatorkonzentration

Messungen, bei denen die Katalysatorkonzentration variiert wurde, wurden bei pH 8,09 und pH 9,94 durchgeführt. Sie sind zusammen mit den von Waldmeier (●) bei pH 9,36 gemessenen Werten in Figur 4.9. dargestellt. Die Messpunkte bei pH 9,36 und 9,94 liegen im Sättigungsgebiet der pH-Abhängigkeit, weshalb sie sich hier überdecken. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im gemessenen pH-Bereich der Konzentration des  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$ -Komplexes proportional.

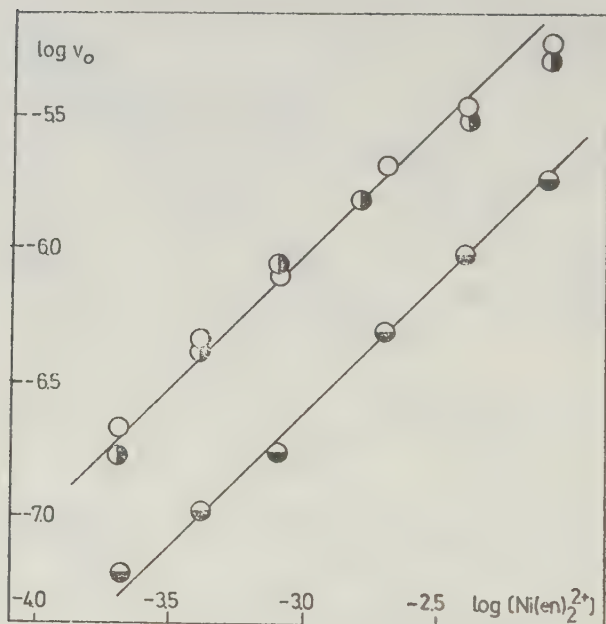


Figur 4.8. Einfluss der  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  auf die katalytische Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -en-1:2-Systems in 0,1 M Borat ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ ).

$\log v_0$ -Werte für verschiedene  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  bei pH 8,09 ○ Wyss und bei pH 8,10 ● Waldmeier,  $25^\circ \text{ C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

#### 4.2.4. Borateinfluss

Zur Bestimmung des Einflusses von Borat auf die Aktivität des  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -Systems wurden Messungen mit verschiedenen Boratkonzentrationen durchgeführt; sie sind in Figur 4.10. dargestellt. Die eingetragenen  $v_0$ -Werte wurden auf die "Untergrundkatalyse" (Aktivität für Messungen ohne  $\text{Ni}^{2+}$ ) korrigiert. Bei  $[\text{H}_3\text{BO}_3] \geq 0,05 \text{ M}$  war die erwähnte Korrektur vernachlässigbar klein, während sie bei kleineren Boratkonzentrationen

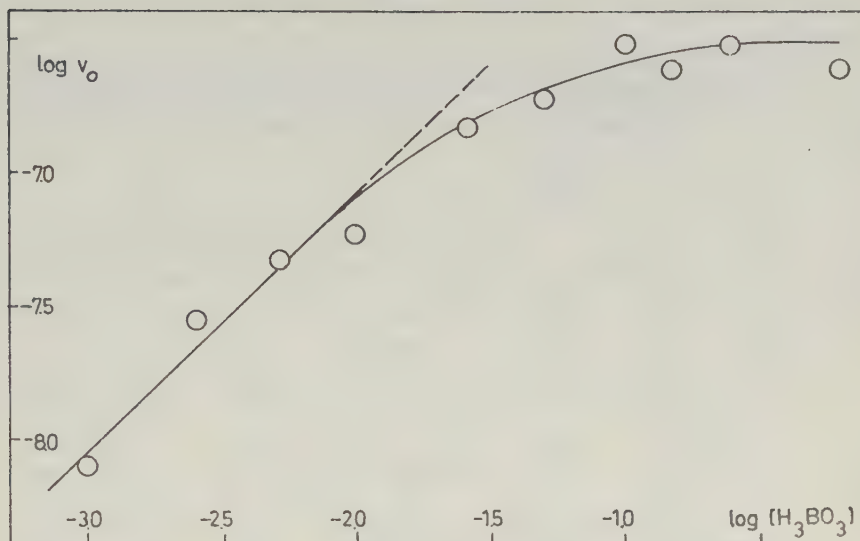


Figur 4.9. Einfluss der  $[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]$  auf die katalytische Aktivität in 0,1 M Borat ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ M}$ ).

$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]$  bei pH 8,09 ◐, pH 9,36 ● (Waldmeier) und pH 9,94 ○,  $25^\circ \text{ C}$ ,  $I = 0,1 (\text{NaClO}_4)$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Der  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ -Komplex ist bei pH 8,10 zu 75,2 % und bei pH 10,0 zu 79,2 % ausgebildet, bezogen auf  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}}$ .

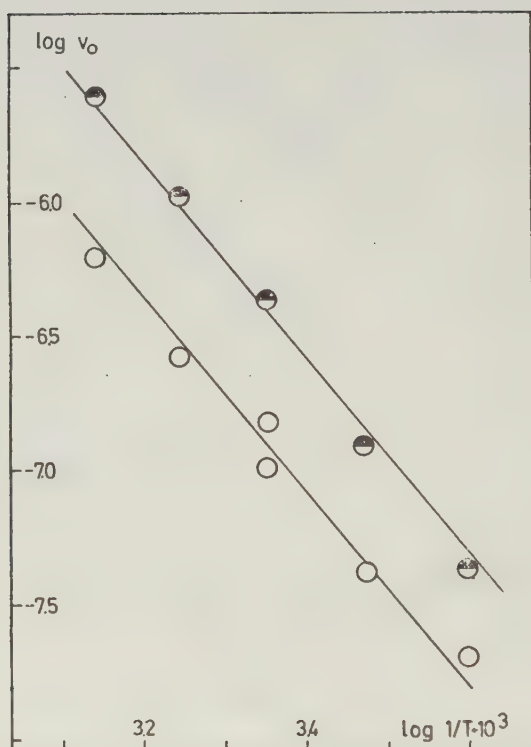
zunehmend an Gewicht gewann. Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ -katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Diproporionierung bei kleinen Borat-Konzentrationen direkt proportional der Boratkonzentration ist. Sättigung des Systems beobachtet man bei  $[\text{Borat}] > 0,1 \text{ M}$ .



Figur 4.10. Einfluss der Boratkonzentration ( $[Ni^{2+}]_{tot} = 10^{-3} M$ ). Anfangsgeschwindigkeit  $v_o$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung mit  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-2} M$  bei pH 9,22,  $25^\circ C$ ,  $I = 0,1 (NaClO_4)$

#### 4.2.5. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie des  $Ni(en)_2^{2+}$ -Systems in Gegenwart von Borat wurde bei pH 8,35 und pH 9,85 im Temperaturbereich  $5^\circ$  bis  $45^\circ C$  bestimmt. In der Figur 4.11. sind die Messergebnisse dargestellt. Es wurde  $\Delta E$  zu 16,8 kcal/Mol errechnet, und zwar aus dem Durchschnitt der Steigung der beiden Geraden.



Figur 4.11. Bestimmung der Aktivierungsenergie .

$\log v_0$ -Werte bei pH 8,30 ○ , und pH 9,85 ◐ , gegen  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ),  
 $m = -3,66 \cdot 10^3$ ,  $\Delta E = -m(R/0,434) = 16,78 \text{ kcal/Mol}$

#### 4.3. Messungen in weiteren Puffersystemen

Da die Messungen im Boratpuffersystem ergeben hatten, dass Borat die Katalysereaktion stark beeinflusst, suchten wir anionische Systeme, die die katalytische Aktivität der en-Lösung, die im ungepufferten System vorliegt (vgl. Abschnitt 4.1), einerseits beheben und andererseits die Aktivität des  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$

Systems nicht unterdrücken. Derartige Versuche wurden mit Phosphat-, Acetat- und Carbonatlösungen durchgeführt.

#### 4.3.1. Einfluss von Phosphat

Bei  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen von  $1,25 \cdot 10^{-1}$  und  $1,25 \cdot 10^{-2}$  M erhielten wir folgende  $\log v_o$ -Werte:

| <u><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></u> | <u>System</u>                                            | <u>pH</u> | <u><math>\log v_o</math></u> |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------|------------------------------|
| $1,25 \cdot 10^{-2}$                     | en = $2 \cdot 10^{-3}$                                   | 9,05      | -7,734                       |
| $1,25 \cdot 10^{-2}$                     | $\text{Ni}^{2+} = \frac{1}{2} \cdot \text{en} = 10^{-3}$ | 9,05      | -7,734                       |
| $1,25 \cdot 10^{-1}$                     | " " "                                                    | 8,94      | -7,199                       |
| "                                        | " " "                                                    | 8,94      | -7,057                       |
| "                                        | en = $2 \cdot 10^{-3}$                                   | 9,01      | -6,938                       |

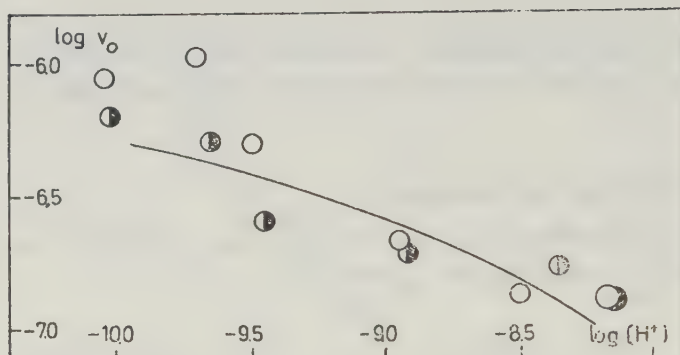
Man sieht aus den angeführten Werten, dass der Zusatz von 0,1 M Phosphat keine unterschiedliche katalytische Aktivität der en-Lösung bzw. der  $\text{Ni}^{2+}$ -en-Lösung hervorruft.

#### 4.3.2. Einfluss von Carbonat

In Figur 4.12. sind die Messwerte des en-Carbonat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Systems (○) und des  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$ -Carbonat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Systems (●) aufgetragen. Die Messungen in Carbonat (0,1M) zeigen zunächst, dass die katalytische Aktivität sowohl des Aethylendiamins, als auch die von  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$  in diesem System von gleicher Größenordnung sind. Die  $\log v_o$ -Werte in 0,1 M Carbonat sind mit den  $\log v_o$ -Werten in 0,1 M Borat ebenfalls vergleichbar.

pH 9,0 in 0,1 M Borat  $\log v_o = -6,57$

pH 9,0 in 0,1 M Carbonat  $\log v_o = -6,62$

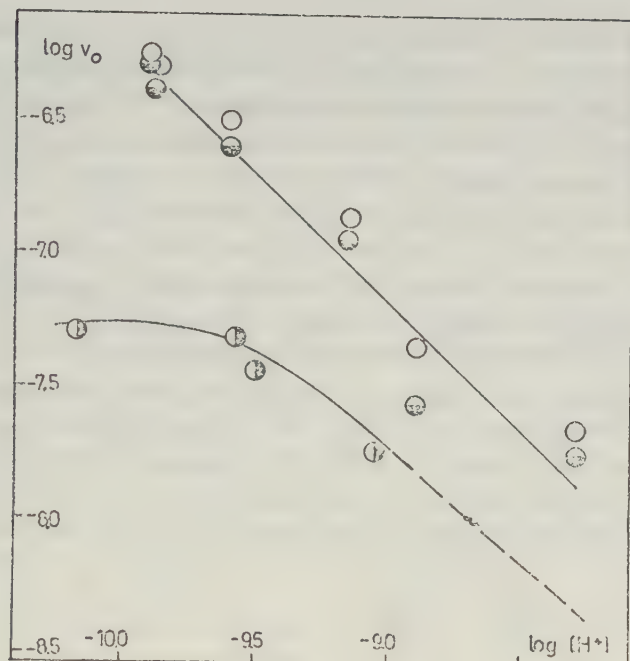


Figur 4.12 Einfluss von Carbonat auf die katalytische Aktivität des  $Ni^{2+}$ -en-1:2-Systems.

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung bei  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-2} M$ ,  $0,1 M$  Carbonat,  $25^\circ C$ ,  $I = 0,1$  ( $NaClO_4$ ); ○ [Aethylendiamin] =  $2 \cdot 10^{-3} M$ , ●  $[Ni^{2+}]_{en-1:2} = 10^{-3} M$

#### 4.3.3. Einfluss von Acetat

In Figur 4.13. sind die  $\log v_0$ -Werte gegen den pH aufgetragen für Versuche mit  $2 \cdot 10^{-3} M$  Aethylendiamin in  $0,1 M$  Acetat (●). Die  $\log v_0$ -Werte für  $Ni^{2+}$ -en-1:2 ( $[Ni^{2+}]_{tot} = 10^{-3} M$ ) (○) sind korrigiert auf Grund der  $\log v_0$ -Werte für die  $Ni^{2+}$ -en-1:2-Katalyse. Durch die korrigierten Messpunkte (●) der durch  $Ni(en)_2^{2+}$ -katalysierten Reaktion im pH-Bereich 8 bis 10 in Gegenwart von Acetat lässt sich eine Gerade der Steigung -1 legen, was bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem System umgekehrt proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist.

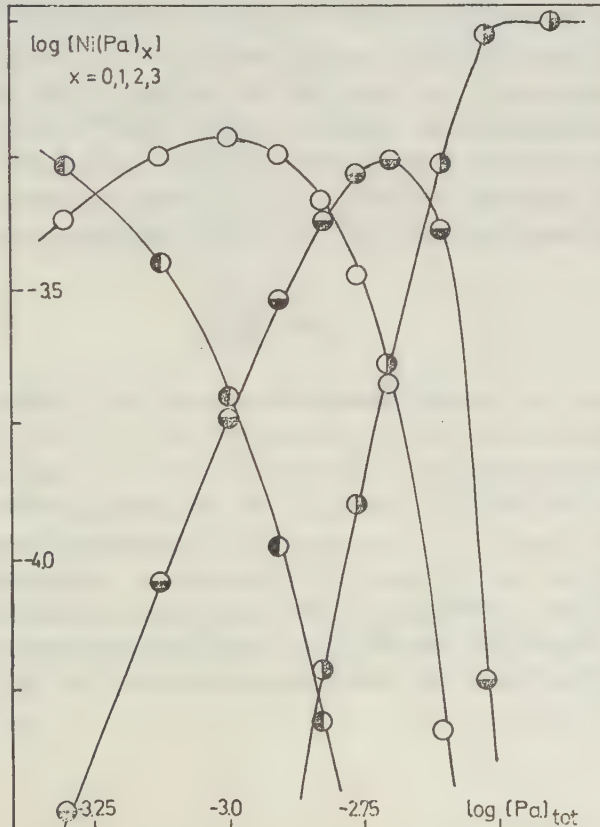
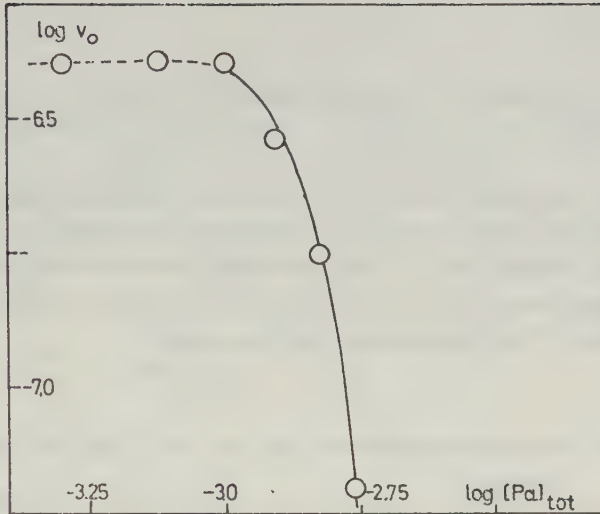


Figur 4.13 Einfluss von Acetat auf die katalytische Aktivität des  $Ni^{2+}$ -en-1:2-Systems.

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung bei  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) = 1,25 \cdot 10^{-2} M$ , 0,1 M Acetat,  $25^\circ C$ ,  $I=0,1$  ( $NaClO_4$ ). ○  $[Ni^{2+}] = \frac{1}{2} [en]$ , ●  $[en] = 2 \cdot 10^{-3} M$ . ● korrigierte Werte.

## 5. DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES $\text{Ni}^{2+}$ -2-PICOLYLAMIN-SYSTEMS

Der in Abschnitt 3. beschriebene Einfluss des aromatischen 2,2'-Bipyridins sowie der in Abschnitt 4. beschriebene Einfluss des aliphatischen Äthylendiamins auf die  $\text{Ni}^{2+}$ -katalysierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung veranlassten uns, Versuche mit einem Liganden durchzuführen, der sowohl eine aromatische wie eine aliphatische Haftstelle besitzt. Wir wählten 2-Picolylamin, um den Einfluss eines solchen "gemischten" Liganden auf die  $\text{Ni}^{2+}$ -katalysierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung zu bestimmen. Die  $\log v_0$ -Werte, dargestellt in Figur 5.1., in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses Zentralatom zu Ligand zeigen bei pH 9,36 bis zu einem Verhältnis 1:1 eine gleichbleibende Aktivität. Bei höheren Ligandkonzentrationen wird die Katalyse blockiert. Dies weist darauf hin, dass das nichtkomplexierte Nickelion und der  $\text{Ni}^{2+}$ -2-Picolylamin-1:1-Komplex dieselbe katalytische Aktivität besitzen.



Figur 5.1 Vergleich der Katalysekurve des  $Ni^{2+}$ -2-Picolylamin-Systems mit den Konzentrationskurven der verschiedenen Partikeln  $\bullet$   $Ni^{2+}$ ,  $\circ$   $Ni(Pa)^{2+}$ ,  $\bullet$   $Ni(Pa)_2^{2+}$ ,  $\bullet$   $Ni(Pa)_3^{2+}$  in Abhängigkeit der  $[Pa]_{tot}$ . Die Partikelverteilung wurde mit den von Holmes und Jones<sup>17</sup> bestimmten Stabilitätskonstanten errechnet.

## 6. DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES KUPFER(II)-IONS

Zur Abklärung der Frage, in welcher Weise aquatisierte Kupfer(II)-Ionen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung beeinflussen, wurden Messreihen in ungepuffertem System durchgeführt. Diese Messungen mussten im pH-Bereich 4 bis 5,5 durchgeführt werden, da  $\text{Cu}^{2+}$  bei höherem pH hydrolysiert.

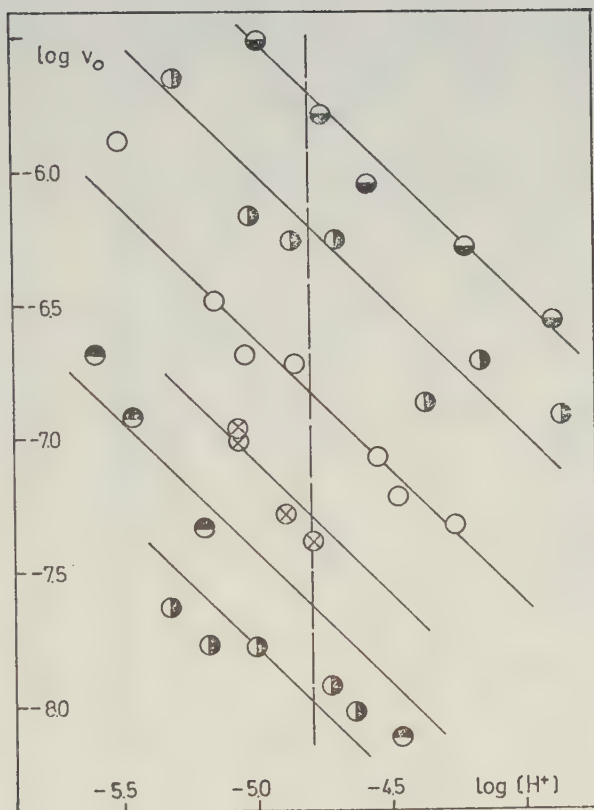
### 6.1. Katalytische Aktivität des $\text{Cu}^{2+}$ -Ions im ungepufferten System

#### 6.1.1. Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion

In Figur 6.1. sind mehrere Messreihen mit verschiedenen  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  dargestellt, bei denen der pH variiert wurde. Die Kupfer(II)-Konzentration war jeweils konstant ( $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ). Durch die Messpunkte der einzelnen Messreihen lassen sich Geraden der Steigung -1 legen, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional der Wasserstoffionenkonzentration.

$$v_o \sim \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

Figur 6.3. zeigt Messwerte der durch  $\text{Cu}^{2+}$  katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion im pH-Bereich 2 bis 5,5 für  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ . Im pH-Bereich 2 bis 4 zeigt sich eine pH-unabhängige Reaktion und bei pH ca. 4 bis 5,5 eine pH-abhängige. Die Messungen bei denselben relativ hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen für  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$  sind in Figur 6.5. dargestellt. Im ganzen Bereich pH 3,5 bis ca. 5,5 beobachten wir eine pH-unabhängige Reaktion. Die in der Figur ebenfalls eingetragenen Werte bei pH ca. 6 besitzen wegen der einsetzenden Hydrolyse des Kupfers keinen Aussagewert mehr.



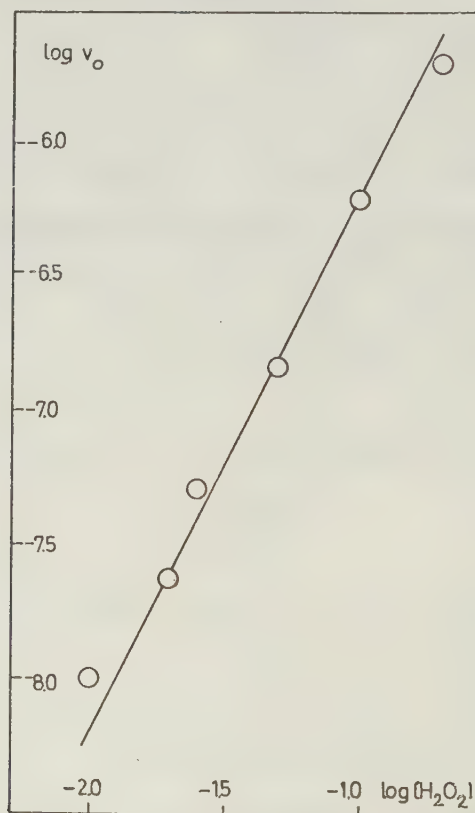
Figur 6.1 Einfluss des pH auf die katalatische Aktivität des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions ( $10^{-3}\text{M}$ ).

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0)_{\text{l}}$ :  $\circ$   $10^{-2}\text{M}$ ,  $\bullet$   $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ,  $\otimes$   $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ,  $\circ$   $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ,  $\bullet$   $10^{-1}\text{M}$ ,  $\bullet$   $2 \cdot 10^{-1}\text{M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

### 6.1.2. Einfluss der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration

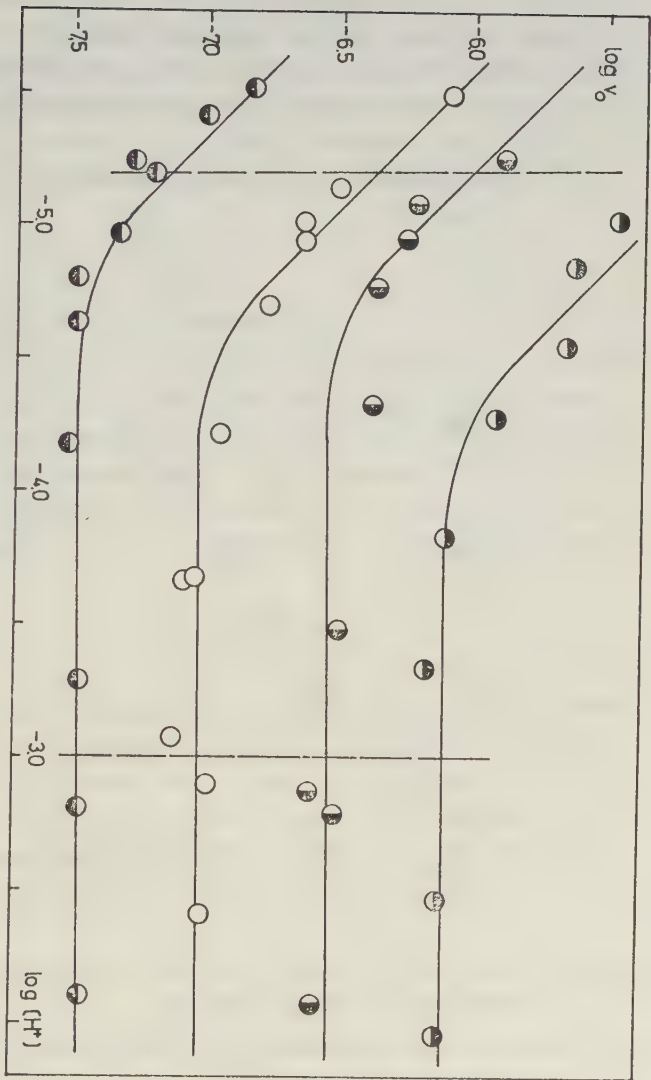
Werden die  $\log v_o$ -Werte bei pH 4,8 der Figur 6.1. gegen den Logarithmus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration aufgetragen (Figur 6.2.), so lässt sich durch diese Punkte eine Gerade der Steigung +2 legen, d.h.  $v_o$  ist proportional  $[\text{H}_2\text{O}_2]^2$ .

$$v_o \sim [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$



Figur 6.2. Einfluss der  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  auf die katalatische Aktivität des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions.

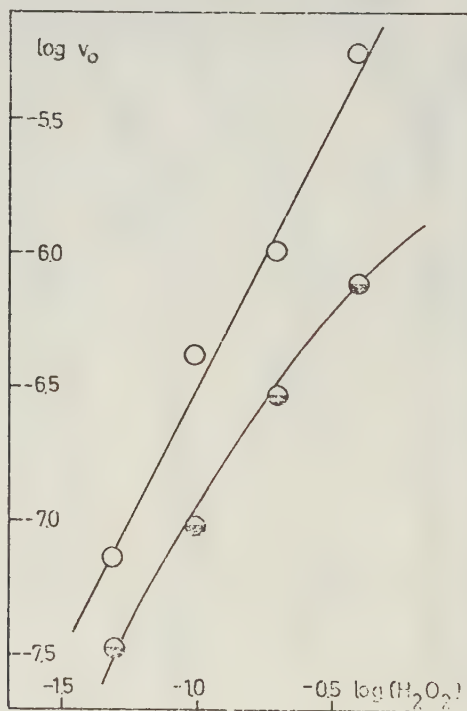
$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (vgl. Figur 6.1.) bei pH 4,8



Figur 6.3 Einfluss des pH auf die katalatische Aktivität des  $Cu^{2+}$ -Ions ( $10^{-4} M$ ).

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $Mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) der  $O_2$ -Entwicklung bei  $[H_2O_2]_{tot}(t=0)$ :  $\bullet$   $5 \cdot 10^{-2} M$ ,  $\circ$   $10^{-1} M$ ,  $\bullet$   $2 \cdot 10^{-1} M$ ,  $\circ$   $4 \cdot 10^{-1} M$ ,  $25^\circ C$ ,  $I=0,1$  ( $NaClO_4$ ).

Figur 6.4. zeigt die  $\log v_o$ -Werte, die der Figur 6.3. bei den pH -Werten 5,2 und 3,0 entnommen wurden, aufgetragen gegen  $\log [H_2O_2]$ . Im Gebiet der pH-abhängigen Katalyse (pH 5,2) wird die Gerade der Steigung +2, die bei den Messungen mit  $10^{-3}$  M Kupfer gefunden wurde, bestätigt. Bei pH 3,0 lässt sich bei höchsten Konzentrationen von  $H_2O_2$  eine kleine Verflachung der Kurve beobachten, die jedoch von der Steigung +2



Figur 6.4. Einfluss der  $[H_2O_2]$  auf die katalytische Aktivität des  $Cu^{2+}$ -Ions ( $10^{-4}$  M).

$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[H_2O_2]$  (vgl. Figur 6.3.) bei pH 5,2 ○ , und bei pH 3,0 ●

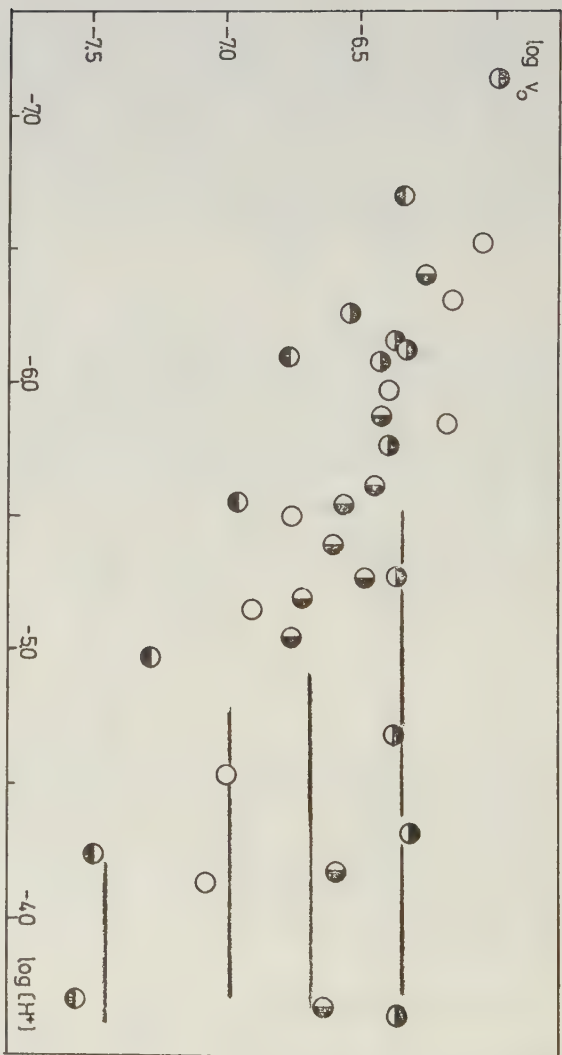
noch nicht signifikant abweicht, sodass keine eindeutige Sättigung zu beobachten ist. Messungen mit noch höheren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen konnten nicht ausgeführt werden, da die in Abschnitt 2.3 (Messgrenzen) beschriebene Begrenzung gegeben durch die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration auch hier gilt. Für die Messungen mit  $10^{-5}$ -molarem Kupfer wurde auf eine Auswertung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Einflusses verzichtet, da die Messungen infolge der kleinen  $[\text{Cu}^{2+}]$  mit grösseren Unsicherheiten behaftet sind (Figur 6.5.).

#### 6.1.3. Einfluss der $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration

In Figur 6.6. sind die  $\log v_o$ -Werte der Messungen mit variiertem  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration, aber konstanter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration gegen den pH aufgetragen. Die bei pH 4,8 entnommenen  $\log v_o$ -Werte, gegen den Logarithmus der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration dargestellt, ergeben Punkte einer Geraden der Steigung +1 (Figur 6.7.), das heisst,  $v_o$  ist proportional der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration.

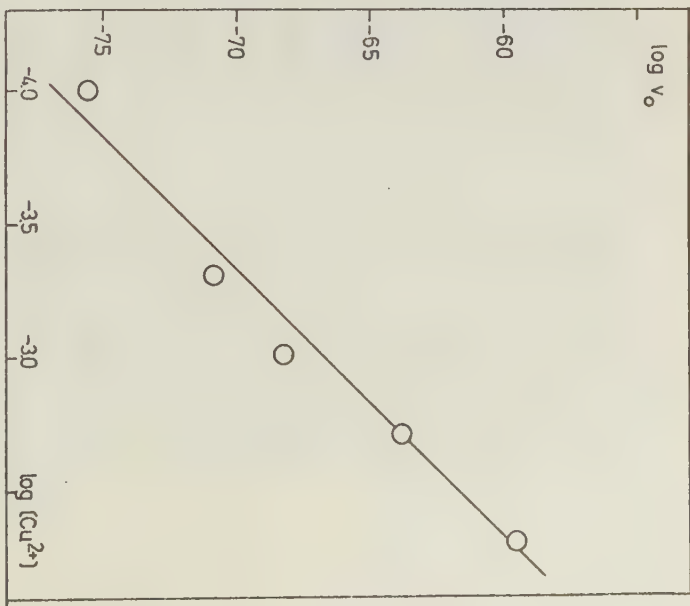
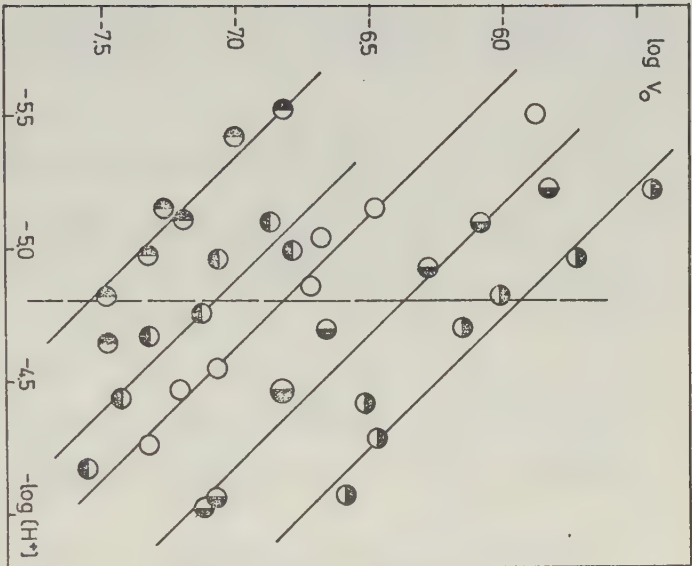
$$v_o \sim [\text{Cu}^{2+}]$$

Die in Figur 6.8. dargestellten Messungen sollten die Abhängigkeit der Katalysereaktion von der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration im pH-unabhängigen Bereich (pH = 2 bis 4) aufzeigen. Es war jedoch - wie aus der Figur ersichtlich ist - nicht möglich, eindeutige Ergebnisse zu erhalten. Messungen im selben System, jedoch ohne Kupfer, zeigten keine Katalyse.



Figur 6.5 Einfluss des pH auf die katalatische Aktivität des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions ( $10^{-5}\text{M}$ ).

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{mol l}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0)$ : ●  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , ○  $10^{-1}\text{M}$ , ◐  $2 \cdot 10^{-1}\text{M}$ , ◑  $4 \cdot 10^{-1}\text{M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

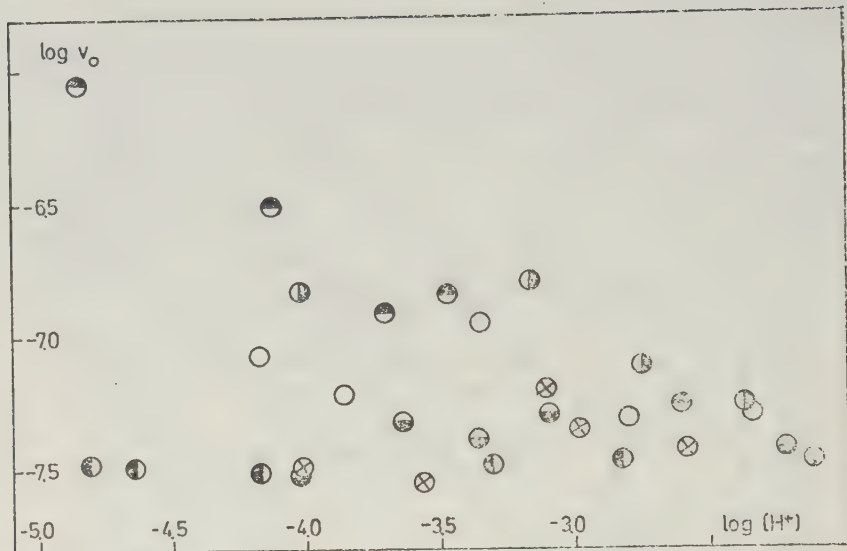


Figur 6.6 Einfluss des pH auf die Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2^{-2}$ -Disproportionierung ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-2}$  M) durch  $\text{Cu}^{2+}$  verschiedener Konzentration.

pH-Abhängigkeit von  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{Cu}^{2+}]$ :  $\bigcirc$   $10^{-4}$  M,  $\bullet$   $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $\circ$   $10^{-3}$  M,  $\ominus$   $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $\ominus$   $5 \cdot 10^{-3}$  M. bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $I=0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

Figur 6.7 Einfluss der  $\text{Cu}^{2+}$  auf die katalatische Aktivität.

$\log v_0$ -Werte für verschiedene  $[\text{Cu}^{2+}]$  (vgl. Figur 6.6) bei pH 4,8.



Figur 6.8. Einfluss des pH auf die Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) bei verschiedenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen.

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{Cu}^{2+}]$ :  $\bullet$   $10^{-4} \text{ M}$ ,  $\ominus$   $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\otimes$   $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\circ$   $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\ominus$   $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ )

#### 6.1.4. Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes

Da es uns nicht gelang, für die bei pH 2 bis 4 beobachtete pH-unabhängige Katalyse eine Katalysatorabhängigkeit zu bestimmen, beschränken wir uns im folgenden auf die pH-abhängige Katalysenreaktion im pH-Bereich 4 bis 5,5. Entsprechend den gefundenen Proportionalitäten lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz formulieren.

$$v_o = \frac{d[O_2]}{dt} = k \cdot \frac{[H_2O_2]^2 [Cu^{2+}]}{[H^+]}$$

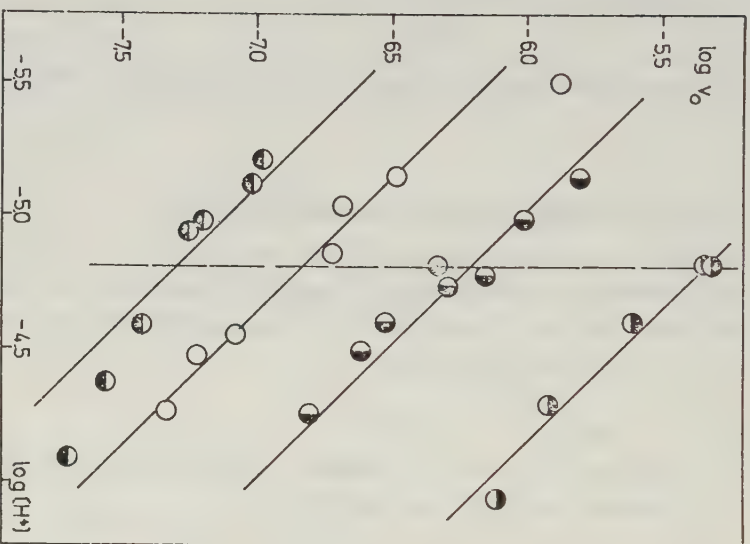
Man erhält für die Konstante  $k = (1,33 \pm 0,18) \cdot 10^{-6} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ .

#### 6.1.5. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie wurde im pH-Bereich 4 bis 5,5 bei den Temperaturen zwischen  $15^\circ$  und  $45^\circ$  C bestimmt und ergab den Wert von 26,95 kcal/Mol. Die Messpunkte sind in den Figuren 6.9. und 6.10. dargestellt.

#### 6.2. Einfluss von Borat, Phosphat und Acetat auf die katalytische Aktivität des $Cu^{2+}$ -Ions

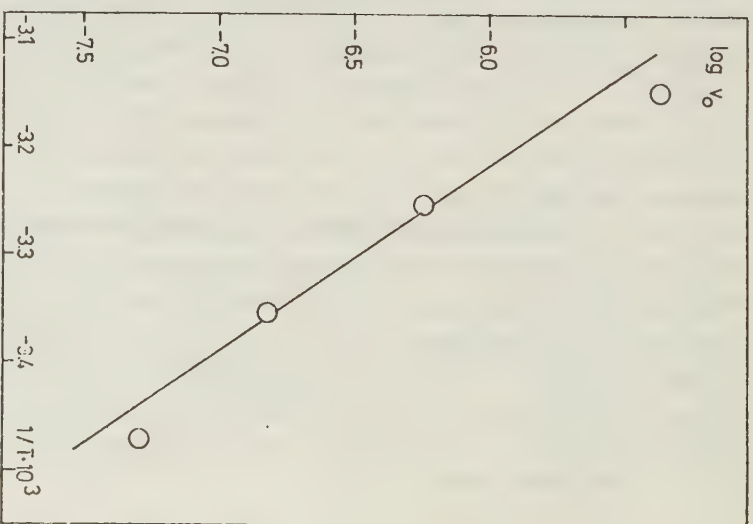
Da wir bei der Katalyse der  $H_2O_2$ -Disproportionierung durch  $Ni(Bipy)^{2+}$  und  $Ni(en)_2^{2+}$  einen Einfluss des Boratpuffers auf die katalytische Aktivität festgestellt hatten, wurden auch Messungen in 0,1 M Borat mit  $[Cu^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$  durchgeführt, obwohl im pH-Gebiet von 4 bis 5,5 Borat als Borsäure vorliegt. Figur 6.11. zeigt einen Vergleich der Messungen in einem System mit  $[Cu^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$  in Abhängigkeit des pH bei  $[H_2O_2]_{\text{tot}(t=0)} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  bei einem Zusatz von 0,1 M Borat, 0,1 M  $NaClO_4$  und bei natürlicher Ionenstärke. Auf Grund der Ergebnisse ist kein Einfluss des Borats wie auch des  $NaClO_4$  festzustellen. Der Versuch, dieselben Messungen in Phosphat durchzuführen, scheiterte, da Kupfer und Phosphat einen Niederschlag bilden. Weitere Versuche mit 0,1 M Acetat zeigen, dass die katalytische Aktivität des Kupfer ( $[Cu^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ) durch Acetat vollständig blockiert wird, was vermutlich bedeutet, dass unter diesen Bedingungen das Acetat die Koordinationsstellen des  $Cu^{2+}$  vollständig absättigt und somit  $H_2O_2$  bzw.  $OOH^-$  nicht mehr koordinieren kann.



Figur 6.9

pH-Abhängigkeit der  $\text{Cu}^{2+}$ -katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung bei verschiedenen

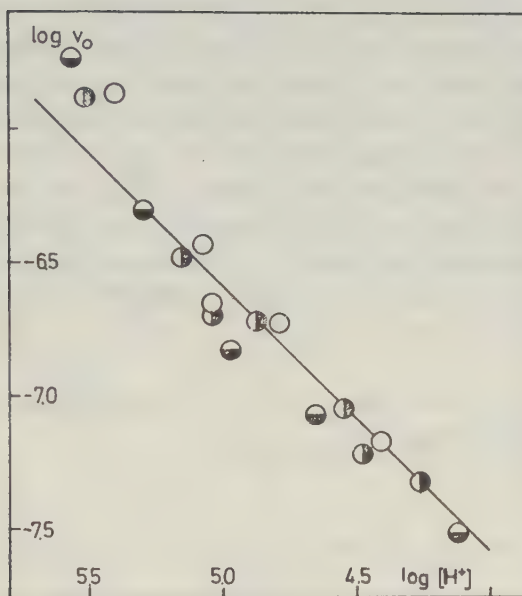
Temperaturen ( $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ), ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{t=0} = 10^{-3} \text{ M}$ ).  
 $v_0$  ( $\text{mol l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei den Temperaturen:  
 $\circ$   $15^\circ \text{C}$ ,  $\bullet$   $25^\circ \text{C}$ ,  $\circ$   $35^\circ \text{C}$ ,  $\bullet$   $45^\circ \text{C}$ .  $I = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).



Figur 6.10 Bestimmung der Aktivierungs-

energie.

$\log \%$ -Werte der Figur 6.9 bei pH 4,8 gegen  $1/T$  ( $^\circ \text{K}$ ).  $m = -5,87 \times 10^3$ ,  $\Delta E = 26,95 \text{ kcal/mol}$ .



Figur 6.11 Vergleich der pH-Abhängigkeit der katalatischen Aktivität von  $\text{Cu}^{2+}$  ( $10^{-3} \text{ M}$ ) in  $0,1 \text{ M NaClO}_4$  ○ , bei natürlicher Ionenstärke und in  $0,1 \text{ M Borat}$  ◐ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}} (t=0) = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

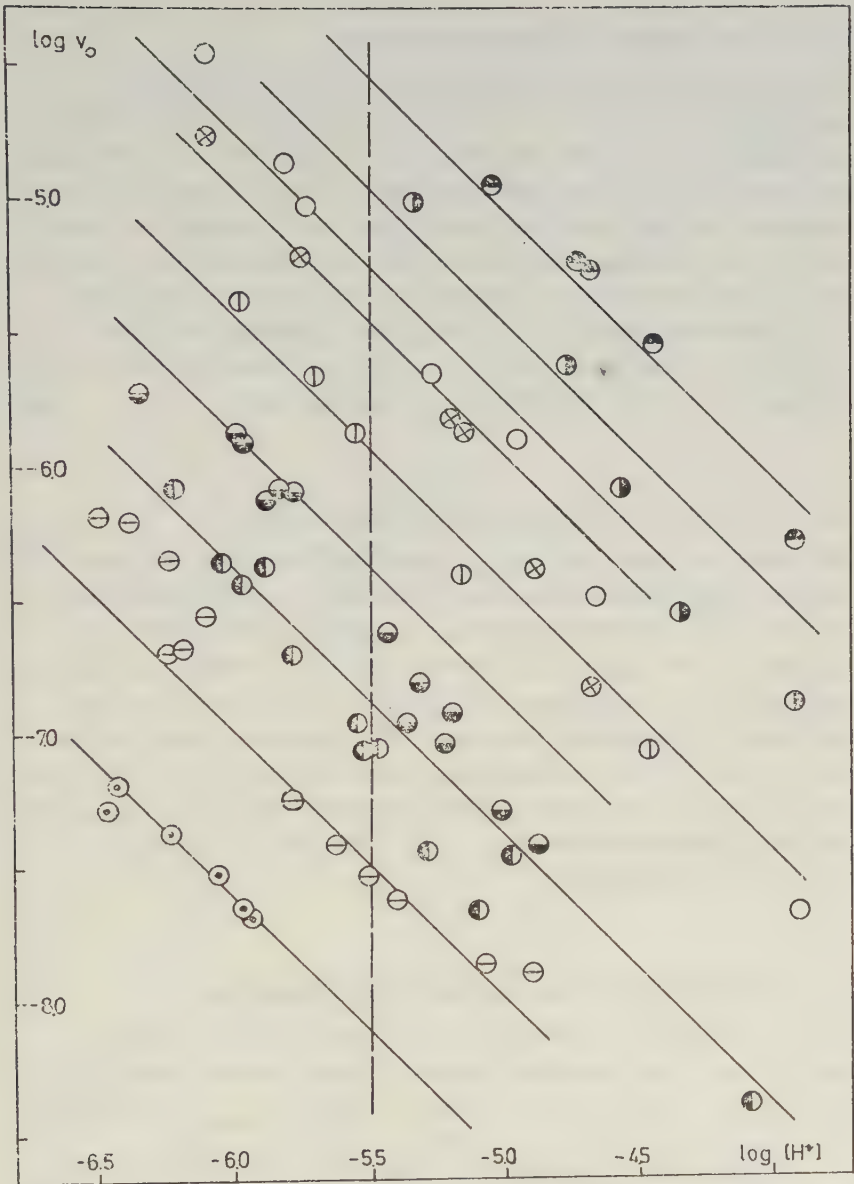
## 7. KATALYTISCHE AKTIVITÄT DES $\text{Cu}^{2+}$ -BIPYRIDIN-1:1-KOMPLEXES

In einer Arbeit von Sigel, Flierl und Griesser<sup>12</sup> über die durch  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$  katalysierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung wurde die  $\text{O}_2$ -Entwicklung mittels des gelben Titanylperoxokomplexes spektrophotometrisch verfolgt. Diese Methode ermöglicht eine erste Messung erst ca. 15 Sekunden nach der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zugabe. Diesen ebenfalls nach der  $v_o$ -Methode ausgewerteten Messreihen haftet somit eine gewisse Unsicherheit an, da über die ersten 15 Sekunden der Reaktion keine Aussage möglich ist. Es bestand daher das Bedürfnis mit dem Oxigraphen, der eine Beobachtung der  $\text{O}_2$ -Freisetzung vom Start an ermöglicht, die Resultate dieser Messungen zu überprüfen und eventuell auszudehnen.

### 7.1. Katalytische Aktivität des $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-Systems in ungepufferter Lösung

#### 7.1.1. Einfluss des pH auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallsreaktion

Der Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität von  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$  wurde bei  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Bipy}]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ M}$  und  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  gemessen. Dabei konnte bestätigt werden, dass für den in der erwähnten Arbeit<sup>12</sup> gewählten Konzentrationsbereich durch die Messpunkte der einzelnen Messreihen eine Gerade der Steigung -1 gelegt werden kann, d.h.  $v_o$  ist proportional  $1/[\text{H}^+]$ . (Figur 7.1. für  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Bipy}]_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , Figur 7.3. für  $10^{-4} \text{ M}$ )



Figur 7.1 Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität des  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems ( $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

pH-Abhängigkeit von  $v_0$  ( $\text{Mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung von

$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0)$ :  $\odot$   $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\ominus$   $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  
 $\oplus$   $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\otimes$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\circ$   $10^{-1} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .  $25^\circ \text{C}$ ,

$I = 0,1 (\text{NaClO}_4)$ .

### 7.1.2. Einfluss der $H_2O_2$ -Konzentration

Auch hier gilt für den Messbereich der erwähnten Arbeit<sup>12</sup>, dass die  $\log v_o$ -Werte gegen  $\log [H_2O_2]$  aufgetragen bei konstantem pH eine Gerade der Steigung +2 ergeben. Wird jedoch der ganze von uns gemessene Bereich in der gleichen Weise aufgetragen, so wird eine Abflachung der Kurve gegen eine Steigung von +1 festgestellt. Leider war es nicht möglich, eine weitere Sättigung zu erreichen; dies hätte es erlaubt, die Stabilitätskonstanten des  $Cu(Bipy)peroxo$ -Komplexes zu bestimmen. In Figur 3.2. bzw. 7.4. sind die Messungen für  $[Cu^{2+}]_{tot} = [Bipy]_{tot} = 5 \cdot 10^{-4} M$  bzw.  $10^{-4} M$  dargestellt.

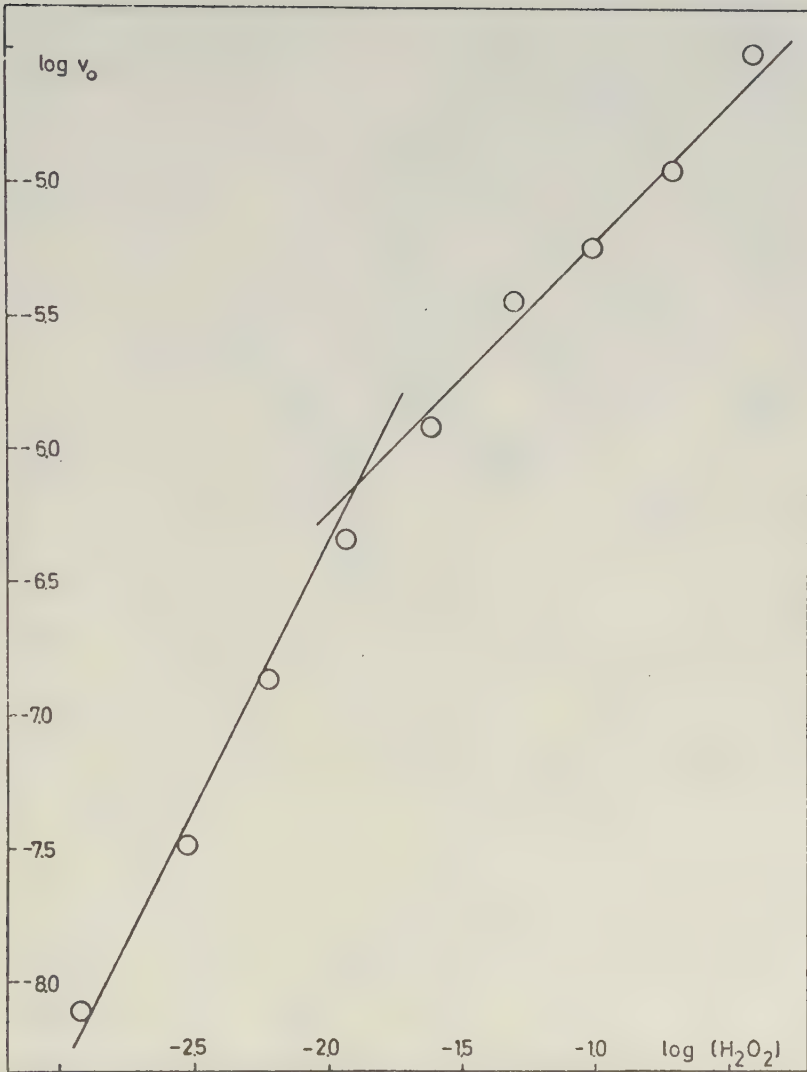
### 7.1.3. Einfluss der Katalysator-Konzentration

In Figur 7.5. sind die  $\log v_o$ -Werte der Messungen mit konstanter  $H_2O_2$ -Konzentration und variiert Katalysatorkonzentration gegen den pH aufgetragen. Figur 7.6. enthält die bei pH 5,5 der Figur 7.5. entnommenen  $\log v_o$ -Werte, aufgetragen gegen den Logarithmus der effektiven mit Hilfe der von Anderegg<sup>14</sup> bestimmten Konstanten berechneten Konzentration von  $Cu(Bipy)^{2+}$ . Die Gerade durch diese Messwerte hat die Steigung +1, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Katalysatorkonzentration, was wiederum die früheren Ergebnisse<sup>12</sup> bestätigt.

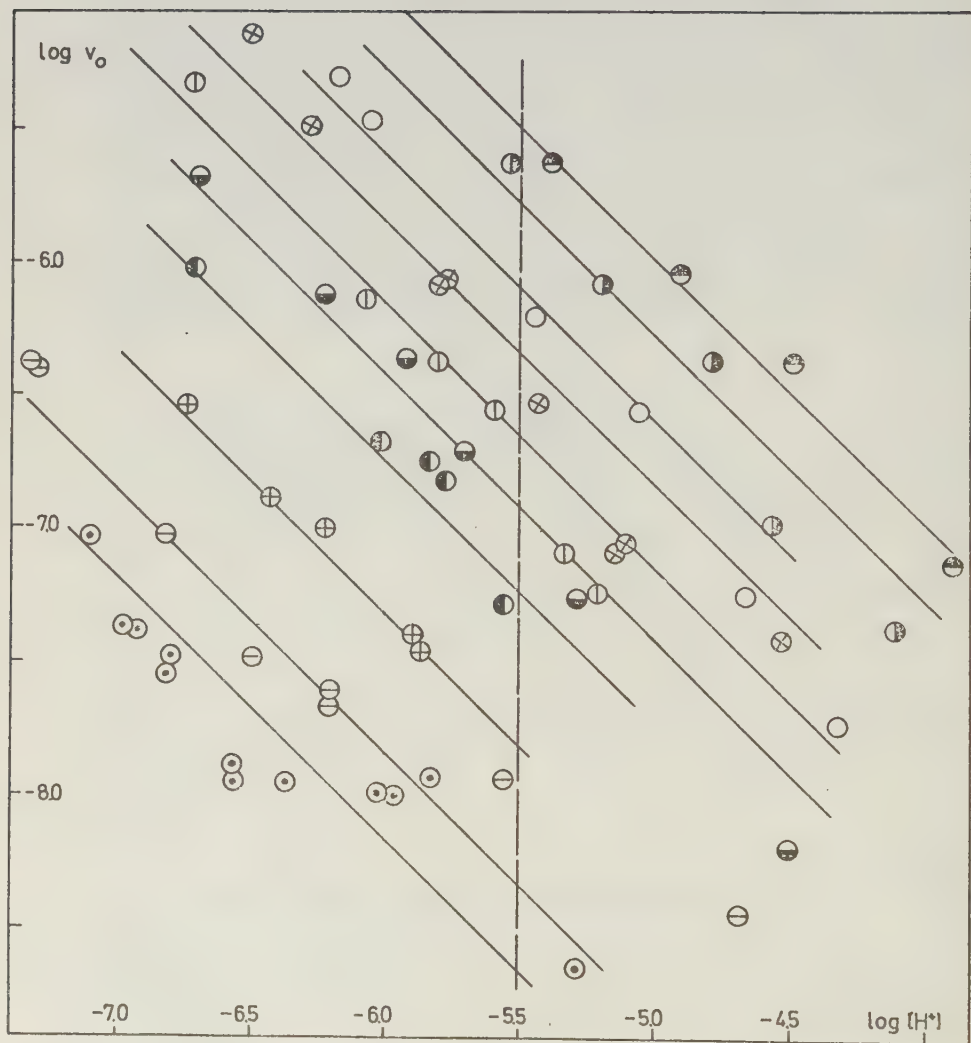
### 7.1.4. Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes

Aus den Proportionalitäten zwischen den Reaktionspartnern und  $v_o$  lässt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz formulieren, das allerdings nur für Werte von  $[H_2O_2]_{tot}(t=0) \leq 6 \cdot 10^{-3} M$  gilt:

$$v_o = \frac{d[O_2]}{dt} = k \cdot \frac{[H_2O_2]^2 [Cu(Bipy)^{2+}]}{[H^+]}$$

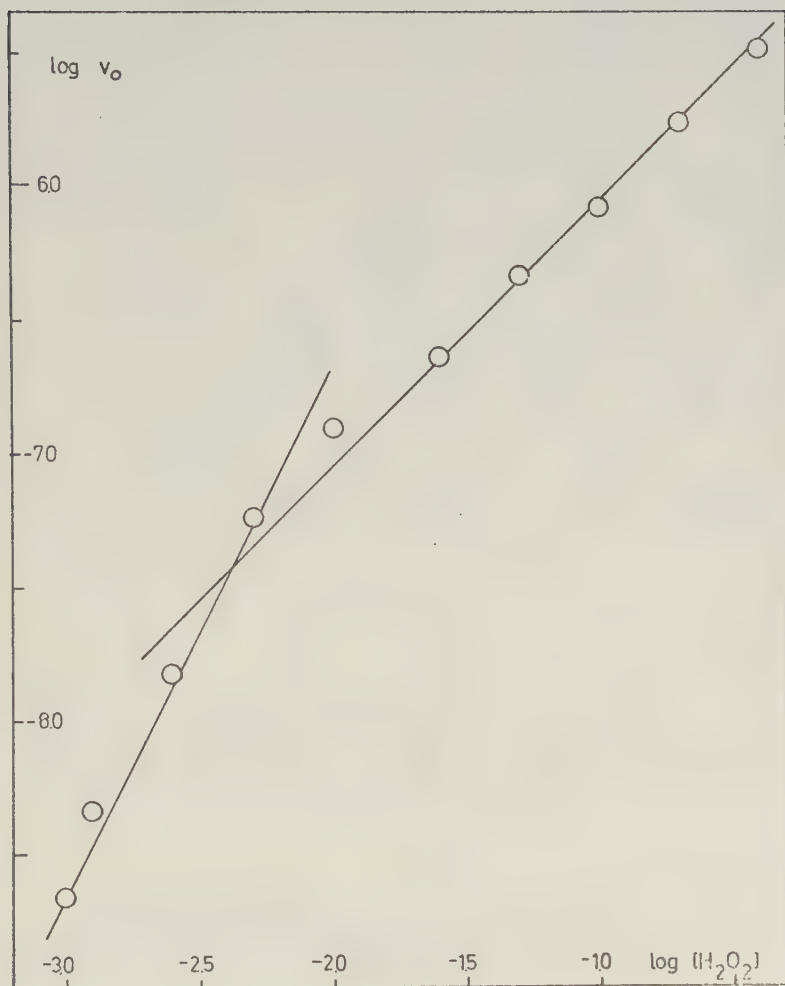


Figur 7.2 Einfluss der  $[H_2O_2]$  auf die katalatische Aktivität des  $Cu^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems ( $[Cu^{2+}]_{tot} = 5 \cdot 10^{-4} M$ ).  $\log v_0$ -Werte für verschiedene  $[H_2O_2]$  (vgl. Figur 7.1) bei pH 5,5.



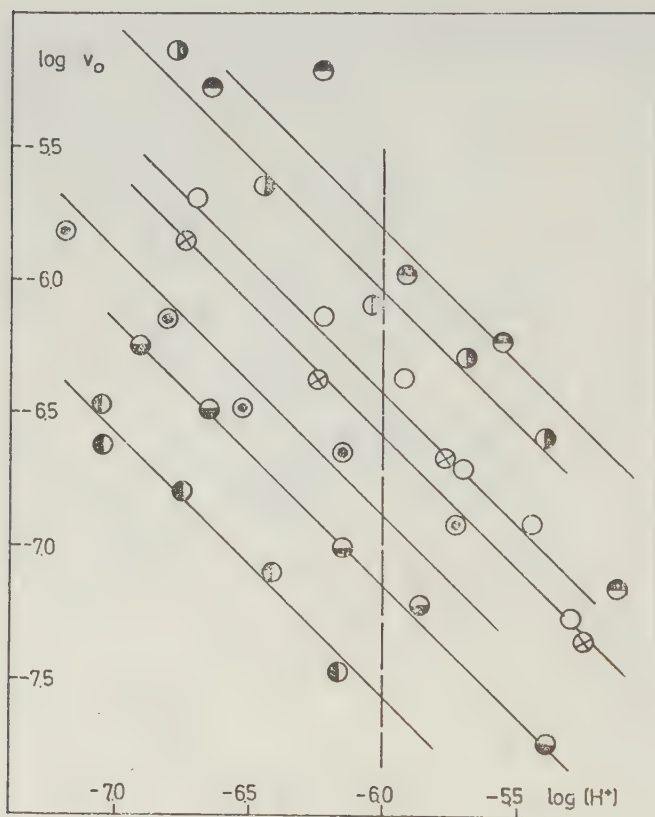
**Figur 7.3** Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität des  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems ( $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ M}$ ).

pH-Abhängigkeit von  $v$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0)$ :  
 $\odot$   $10^{-3} \text{ M}$ ,  $\ominus$   $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\otimes$   $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\oplus$   $10^{-2} \text{ M}$ ,  $\oplus$   $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  
 $\otimes$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\circ$   $10^{-1} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $\bullet$   $4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .  $25^\circ \text{C}$ ,  $I=0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).



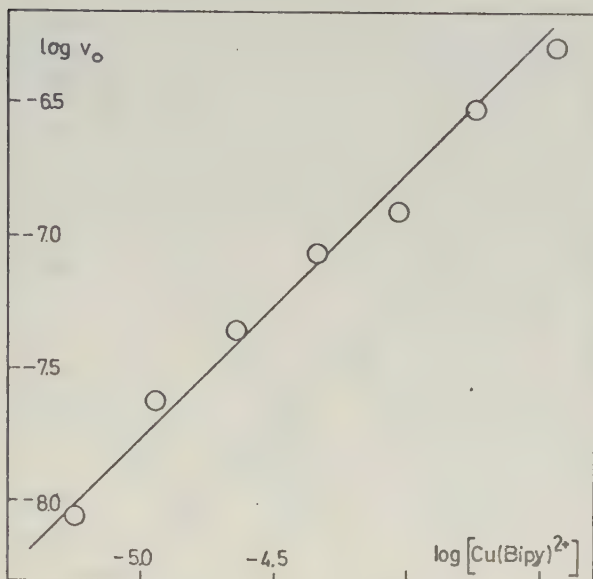
Figur 7.4 Einfluss der  $[H_2O_2]$  auf die katalatische Aktivität des  $Cu^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems ( $[Cu^{2+}]_{tot} = 10^{-4} M$ ).

$\log v_o$ -Werte für verschiedene  $[H_2O_2]$  (vgl. Figur 7.3) bei pH 5,5.



Figur 7.5 Einfluss des pH auf die katalytische Aktivität des  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-1:1-Gemisches bei verschiedenen  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ -Konzentrationen,

pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung bei  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Bipy}]_{\text{tot}}$ :  $\bullet$   $6,25 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ,  $\circ$   $1,25 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $\odot$   $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $\otimes$   $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $\bigcirc$   $10^{-4} \text{M}$ ,  $\ominus$   $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ,  $\bullet$   $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 10^{-2} \text{M}$ ,  $25^\circ \text{C}$ ,  $I=0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).



Figur 7.6. Katalysatorabhängigkeit.

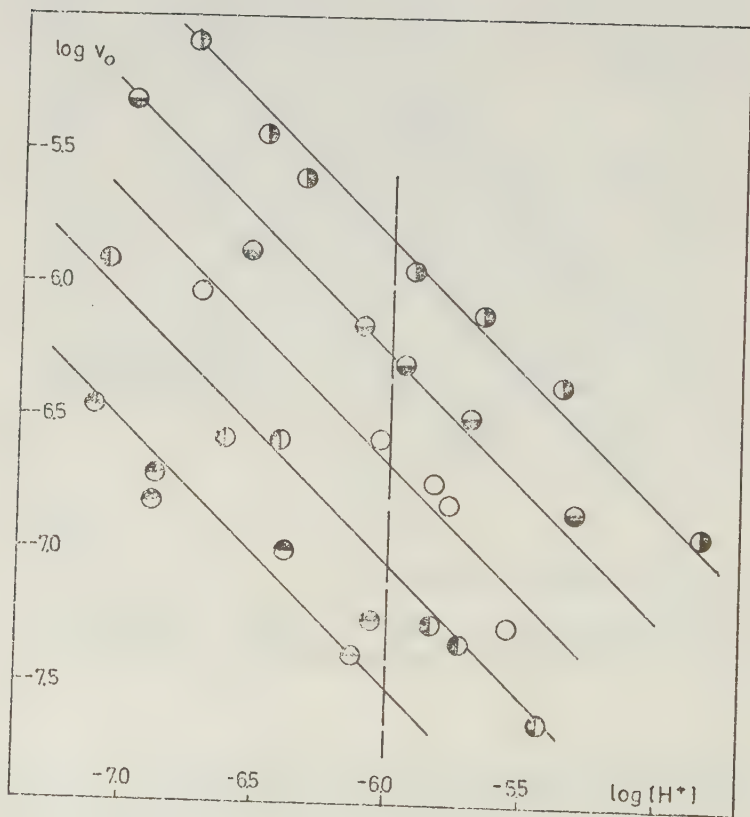
$\log v_o$ -Werte der Figur 7.5. bei pH 6.0 gegen den Logarithmus der effektiven  $[\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}]$  aufgetragen.

Die Konstante  $k$  wurde aus 50 Messwerten bestimmt:

$(5,1 \pm 1,38) \cdot 10^{-5} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Die Abweichung vom Wert der Arbeit <sup>12</sup>  $(3,43 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1})$  beträgt einen Faktor ca. 7.

#### 7.1.5. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie wurde in gewohnter Weise bestimmt und ergab den Wert 17,05 kcal/Mol (Figuren 7.7. und 7.8.).

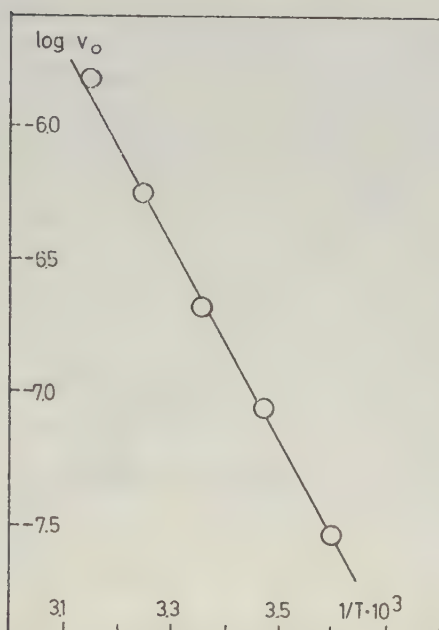


Figur 7.7 pH-Abhängigkeit der durch  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Bipy}]_{\text{tot}} = 10^{-4}$  katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung bei verschiedenen Temperaturen.

Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{O}_2$ -Entwicklung

bei den Temperaturen:  $\ominus$   $5^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$   $15^\circ\text{C}$ ,  $\circ$   $25^\circ\text{C}$ ,  $\ominus$   $35^\circ\text{C}$ ,

$\bullet$   $45^\circ\text{C}$ .  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $I=0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

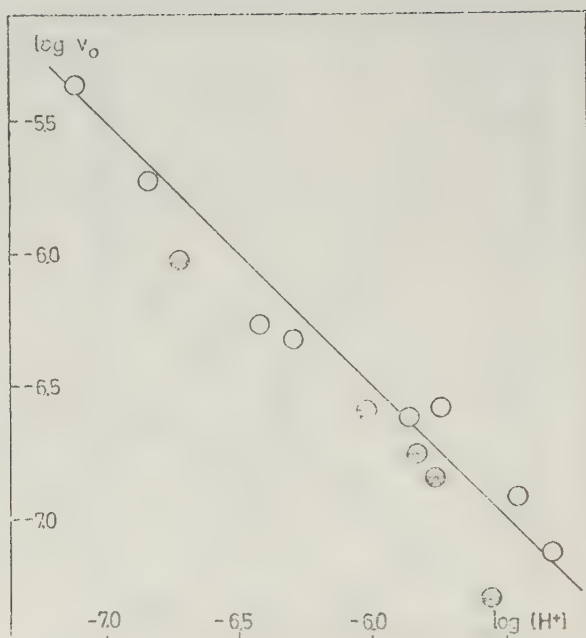


Figur 7.8 Bestimmung der Aktivierungsenergie.

$\log v_o$ -Werte der Figur 7.7 bei pH 6,0 gegen  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ) aufgetragen.  
 $m = -3,71 \times 10^3 \cdot \Delta E = -m(R/0,434) = 17,05 \text{ kcal/Mol.}$

#### 7.2 Vergleich der katalytischen Aktivität bei verschiedenen Ionenstärken

In Figur 7.9 sind zum Vergleich die  $\log v_o$ -Werte gegen den pH für Messungen bei natürlicher Ionenstärke und Messungen in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$  aufgetragen. Die Figur zeigt keine bemerkenswerten Unterschiede, so dass geschlossen werden kann, dass  $\text{NaClO}_4$  die katalytische Aktivität des  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$  nicht oder nur wenig beeinflussen kann.



Figur 7.9 Vergleich der katalatischen Aktivität von  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Bipy}]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ M}$  in  $0,1 \text{ M NaClO}_4$  ● , und bei natürlicher Ionenstärke ○ .  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

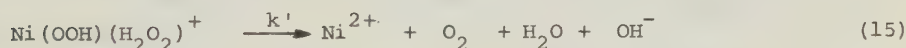
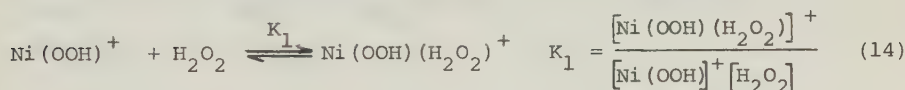
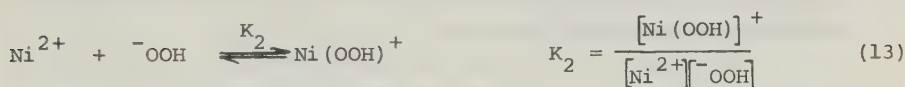
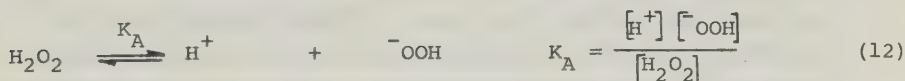
### 7.3 Einfluss von Borat auf die katalytische Aktivität von $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$

Obwohl nach den für  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$  erhaltenen Resultaten für den pH-Bereich 4 bis 7 kein Einfluss des Borats erwartet wurde, wurden - um sicher zu gehen - Messungen mit  $0,1$  molarer Boratlösung durchgeführt. Die Resultate dieser Messungen ( $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Bipy}]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) bestätigen die Erwartungen: Bei gleichen Konzentrationen der Reaktionspartner sind Messungen in  $0,1 \text{ M NaClO}_4$  mit denen in  $0,1 \text{ M Borat}$  vergleichbar.

## 8. DISKUSSION

### 8.1 Das $\text{Ni}^{2+}$ -Hexaquo-Ion als Katalysator

Für die Katalyse des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls durch  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen lässt sich aufgrund der Ergebnisse des Abschnitts 2 folgender Reaktionsablauf postulieren:



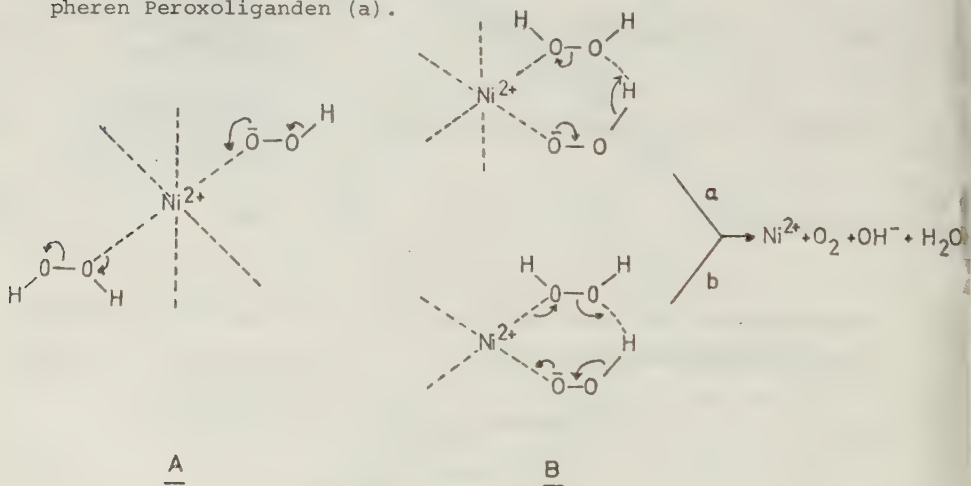
Basierend auf der Reaktionsfolge 12 bis 15 lässt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz ableiten:

$$\begin{aligned} v_o &= k' \cdot [\text{Ni}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O}_2)^+] \\ v_o &= k' \cdot K_1 \cdot [\text{Ni}(\text{OOH})^+] [\text{H}_2\text{O}_2] \\ v_o &= k' \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{Ni}^{2+}] [{}^-\text{OOH}] [\text{H}_2\text{O}_2] \\ v_o &= k' \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_A \cdot \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

Da  $k = k' \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_A$  gesetzt werden kann, ist dieses Gesetz mit dem experimentell gefundenen identisch, d.h. der vorgeschlagene Mechanismus steht mit den experimentellen Befunden im Einklang:

$$v_o = k \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{H}^+]}$$

Da aus obigen Resultaten keine Aussage über den sterischen Verlauf der Katalyse gemacht werden kann, können wir zunächst nur die für die Partikel  $\text{Ni}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O}_2)^+$  möglichen Strukturen aufzeigen und für die geschwindigkeitsbestimmende Zerfallsreaktion (15) mögliche Mechanismen vorschlagen. Für den trans-Peroxokomplex (A) kann eine Ladungsverschiebung nur über das zentrale Nickelion erfolgen, wogegen der cis-Peroxokomplex (B) zwei Möglichkeiten für die Ladungsverschiebung hat: 1. über das Zentralion (b) und 2. über die peripheren Peroxoliganden (a).

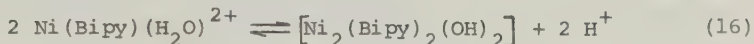


Die Mechanismen in denen ein Ladungstransfer über das Zentralion angenommen ist, sind als wahrscheinlicher zu betrachten, da nur redoxaktive Zentralionen in der Lage sind, die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung zu katalysieren<sup>18</sup>.

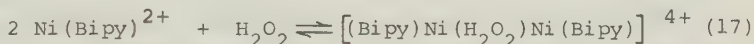
### 8.2. $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$ als Katalysator

Die Interpretation des gefundenen Geschwindigkeitsgesetzes für die katalytische Aktivität des  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$ -1:1-Systems (Abschnitt 3) wird wesentlich erschwert durch die Proportionalität von 0,5 der Katalysatorkonzentration. Es gelang uns nicht, diese Proportionalität mit einem der katalytischen Reaktion vorgelagerten Gleichgewicht (16) zu erklären, da

wir bei der Titration des  $\text{Ni}^{2+}$ -Bipy-1:1-Systems - im entscheidenden pH-Bereich - keine Hinweise für die Bildung eines  $\text{Ni}_2(\text{Bipy})_2(\text{OH})_2$ -Komplex finden konnten, wie sie z.B. beim Cu-Bipy-System bekannt ist<sup>19</sup>.



Ebenso kann die Bildung eines dimeren Peroxkomplexes - entsprechend Gleichgewicht (17) - ausgeschlossen werden, da bei den Messungen zur Abhängigkeit zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und der Reaktionsgeschwindigkeit auch bei Unterschuss von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegenüber  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$  keine Abweichung der linearen Proportionalität festzustellen ist.



Wir können somit aufgrund des Geschwindigkeitsgesetzes

$$v_o = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \left( \frac{k_1}{[\text{H}^+]} + k_2 \right) [\text{H}_2\text{O}_2] \left( [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Bipy}] \right)^{0,5}$$

keine Aussage über den Mechanismus der von  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$ -katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung machen, müssen aber festhalten, dass mit Hilfe dieses Gesetzes über den ganzen im ungepufferten System gemessenen pH-Bereich vergleichbare Kurven errechnet werden können. Zudem können wir feststellen, dass der aromatische Ligand 2,2'-Bipyridin die katalytische Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions **beeinflusst**.

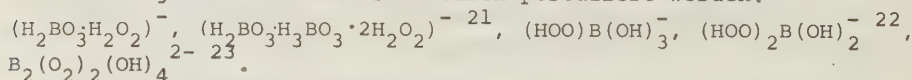
Die Messungen zur  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$ -Katalyse in Boratpuffer zeigen eine um einen Faktor ca 7 erhöhte Aktivität, was einen Hinweis auf die Beteiligung von Borat oder Perborat an der katalytischen Reaktion ergibt. Auf diesen Borateinfluss wollen wir im nächsten Abschnitt zurückkommen.

### 8.3 $\text{Ni(en)}_2^{2+}$ als Katalysator

Die Messungen zur Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung mit  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$  als Katalysator führten zum selben Geschwindigkeitsgesetz wie wir für das  $\text{Ni}^{2+}$ -hexaquo-Ion formulieren konnten. Hier kann nun, wenn für die aktive Partikel  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$  eine Struktur mit transständigen Aquoliganden angenommen wird<sup>1)</sup>, ein Mechanismus, der über einen trans-Peroxo-Komplex (A) verläuft, angenommen werden. Obwohl die Resultate im ungepufferten System mit dem in Abschnitt 4.1. erwähnten Vorbehalt zu interpretieren sind, kann eine Uebereinstimmung der Proportionalitäten der Reaktionspartner mit den im ungepufferten System<sup>2)</sup> gefundenen festgestellt werden.

Die interessante Beobachtung der erhöhten Aktivität im Boratpuffersystem, die schon bei den Messungen mit  $\text{Ni(Bipy)}_2^{2+}$ -Borat festgestellt worden war, gibt Anlass zu der Annahme, dass Borat sich direkt an der katalytischen Reaktion beteiligt. Die lineare Abhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Boratkonzentration (Figur 4.10) deutet auf die Beteiligung einer Borat- oder Perboratpartikel an der Katalysereaktion hin. Die Feststellung einer erhöhten katalytischen Aktivität von  $\text{Co}^{\text{II}}$  in Gegenwart von Borat machte bereits Krause und Nowakowski<sup>20</sup>.

Eine Aussage über die Art der aktiven Borat- oder Perboratpartikel lässt sich nur schwer machen, sind doch von verschiedenen Autoren die folgenden Perborat-Strukturen postuliert worden:



Für die erhöhte katalytische Aktivität von  $\text{Ni(en)}_2^{2+}$  in Gegenwart von Acetat kann ebenfalls die Bildung eines Peracetats angenommen werden  $(\text{CH}_3\text{CO}(\text{O}_2))^- \quad 24$ . Solche Peroxozwischenprodukte besetzen vermutlich die Koordinationsstellen des aktiven

1) Die Differenzen der Stabilitätskonstanten legen dies nahe:

$$\log K_{\text{Ni(en)}}^{\text{Ni}} - \log K_{\text{Ni(en)}_2}^{\text{Ni(en)}} = 6,97 - 6,18 = 0,79$$

$$\log K_{\text{Ni(en)}_2}^{\text{Ni(en)}} - \log K_{\text{Ni(en)}_3}^{\text{Ni(en)}_2} = 6,18 - 4,38 = 1,80$$

2) Eine quadratische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abhängigkeit wurde bei  $[\text{Ni(en)}_2^{2+}] \gg [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t,q)$  von Waldmeier<sup>8</sup> beobachtet.

Komplexes und werden von diesem rascher als  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw.  $\text{HOO}^-$  zersetzt. Die katalytische Zersetzung von Perboraten<sup>25</sup> und Peracetat<sup>26</sup> ist von einer Reihe von Uebergangsmetallen bekannt.

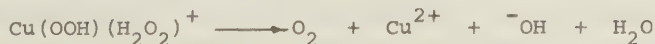
#### 8.4 $\text{Ni}^{2+}$ -2-Picolylamin als Katalysator

Das  $\text{Ni}^{2+}$ -2-Picolylamin System zeigt interessante Eigenschaften bei der katalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung. Man beobachtet für Mischungsverhältnisse  $\text{Ni}^{2+}$  zu Ligand  $\leq 1:1$  eine von der Ligandkonzentration unabhängige Aktivität. Bei Verhältnissen  $\text{Ni}^{2+}$ : 2-Picolylamin  $> 1:1$  tritt eine Blockierung der Katalyse auf. Dieses Resultat ist verglichen mit den Ergebnissen der Aethylendiamin- und Bipyridin-Systeme interessant. In diesen Fällen war die katalytisch aktive Partikel  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$  bzw.  $\text{Ni}(\text{Bipy})_2^{2+}$ , während hier die Aktivität des 1:1-Komplexes diejenige des "freien"  $\text{Ni}^{2+}$  nicht übersteigt. Das heisst, man gewinnt den Eindruck, dass sowohl das aliphatische Aethylendiamin als auch das aromatische Bipyridin  $\text{Ni}^{2+}$  zu aktivieren vermögen, während das dem "gemischten" Liganden 2-Picolylamin offenbar nicht gelingt.

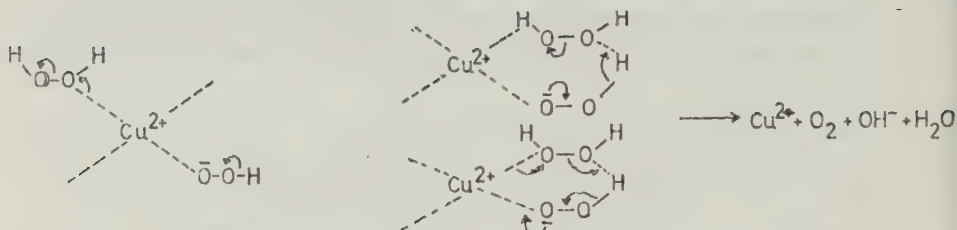
#### 8.5 $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ und $\text{Cu}(\text{Bipy})_2^{2+}$ als Katalysator

Sowohl für das aquatisierte  $\text{Cu}^{2+}$  wie auch für  $\text{Cu}(\text{Bipy})_2^{2+}$  kann auf Grund der gefundenen Geschwindigkeitsgesetze derselbe Reaktionsmechanismus für die katalytische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung angenommen werden, wie er für das aquatisierte  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion abgeleitet wurde (vgl. 8.1).

Für den sterischen Verlauf des Zerfallsschrittes bei der von  $\text{Cu}^{2+}$ -katalysierten Reaktion



können die drei - bereits für das  $\text{Ni}^{2+}$ -System aufgeführten - Wege vorgeschlagen werden:



Für  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$  erscheinen die beiden Möglichkeiten des Zerfallsschrittes des planaren cis-Peroxokomplexes als wahrscheinlicher.

### 8.6 Vergleich der Katalysatorsysteme

Die Resultate (vgl. untenstehende Tabelle) der Messungen zur katalatischen Aktivität zeigen, dass die Katalysatoren  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$  vermutlich nach demselben Mechanismus  $\text{H}_2\text{O}_2$  disproportionieren. Eine interessante Abweichung bildet  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$ . Im Gegensatz zu  $\text{Cu}^{2+}$  das verglichen mit  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$  denselben Mechanismus für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung aufweist, weicht der Mechanismus von  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$  für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung von dem des  $\text{Ni}^{2+}$  ab.

|                               | $[\text{H}_2\text{O}_2]^x$ | $[\text{Katalysator}]^y$ | $[\text{H}^+]^z$    | $k^3$<br>( $\text{Mol l}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ) |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|
| $\text{Ni}^{2+}$              | 2                          | 1                        | -1                  | $(1,77 \pm 0,23) \times 10^{-9}$                |
| $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$ | 1                          | 0,5                      | 0, -1 <sup>1)</sup> | 2)                                              |
| $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ | 2                          | 1                        | -1                  | $(3,5 \pm 1) \times 10^{-11}$                   |
| $\text{Cu}^{2+}$              | 2                          | 1                        | -1                  | $(1,33 \pm 0,18) \times 10^{-6}$                |
| $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ | 2                          | 1                        | -1                  | $(5,1 \pm 1,38) \times 10^{-5}$                 |

- 1) Die pH-unabhängige katalatische Aktivität wurde sowohl in ungepufferter Lösung als auch in 0,05 M Phosphat festgestellt.
- 2)  $k_1 = (1,35 \pm 0,18) \times 10^{-12} \text{ Mol}^{0,5} \text{ l}^{-0,5} \text{ sec}^{-1}$   
 $k_2 = (2,5 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ Mol}^{-0,5} \text{ l}^{0,5} \text{ sec}^{-1}$
- 3) Diese Werte beziehen sich auf die pufferfreien Systeme.

## 9. EXPERIMENTELLES

### 9.1 Apparate

Die pH-Messungen wurden mit einem Potentionmeter Modell E 353 B der Metrohm AG, Herisau und einer UX-Glaselektrode derselben Firma durchgeführt.

Die Konzentrationsbestimmungen von  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen mit Titanyl-sulfatreagens<sup>(27,28)</sup>, wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell DB durchgeführt.

Die Titrationskurven wurden mit dem Potentiographen Modell E 336 der Metrohm AG, Herisau aufgenommen.

Die Sauerstoffkonzentrationen in der Reaktionslösung wurden für das  $\text{Ni}^{2+}$ -System mit einem Oxigraphen der Firma Gilson Medical Electronics, Middleton U.S.A., (versehen mit einer Beckman-Clark-Elektrode) bestimmt. Alle übrigen Sauerstoffkonzentrationsmessungen wurden mit einem Oxigraphen der Firma Beckman (Fieldlab TM Oxygen Analyser mit einer Rhodium-Silber-Elektrode) und einem Walz & Walz-Schreiber (Modell 201) durchgeführt.

Zur Thermostatisierung der Temperaturen 0, 5, 10 und 15°C wurde ein Kryostat Modell TK 64 der Firma Haake Berlin verwendet, für die Temperaturen 25, 35, 45°C ein Thermostat Haake FT.

### 9.2 Reagenzien

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Aethylendiamin (wasserfrei, absolut, puriss.p.a.) 2,2'-Bipyridin (puriss.p.a.) wurden von der Firma Fluka AG., Buchs, bezogen;  $\text{H}_2\text{O}_2$  (p.a., Perhydrol)  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  (suprapur) und  $\text{NaOH}$  (reinst zur Analyse) von der Firma Merck AG, Darmstadt; 2-Picolylamin von der Firma Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen. Alle Messungen wurden in zweimal in einer Quarzapparatur destilliertem  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser durchgeführt.

### 9.3 pH-Messung

Die Messung der  $H^+$ -Ionenkonzentration im Oxigraphmessgefäß während der Sauerstofffreisetzung in der katalytischen Reaktion war nicht möglich, sodass parallel zu allen Oxigraphmessungen eine analoge Messung am pH-Meter durchgeführt wurde. Der Ablauf geschah folgendermassen: Abmessen des Zweifachen der für den Oxigraphen benötigten Menge. Einstellen des "Start-pH" unter Stickstoff am pH-Meter durch "Tüpfeln" mit reiner NaOH und  $HClO_4$ . Die Messlösung für die Sauerstoffmessung in das Oxigraphmessgefäß bringen, mit Stickstoff Sauerstoff freispielen und mit einer Tuberculinspritze  $O_2$ -freies  $H_2O_2$  einspritzen. Sofort in die Vergleichslösung am pH-Meter dieselbe  $H_2O_2$ -Menge einspritzen. Ablesen des pH z.B. nach 5, 10, 15, 30, 60 und 120 Sekunden. Diese abgelesenen pH-Werte wurden gegen die Zeit aufgetragen und wie in Figur 9.1 (pH 7,0) dargestellt, ausgewertet. Dieser extrapolierte pH-Wert wurde für die Auswertung der Oxigraph-Messung eingesetzt.

### 9.4 Sauerstoffmessung

#### 9.4.1 Bemerkungen zur Arbeitsweise

Da während der Messungen zur Kinetik der erwähnten Komplexe verschiedentlich Störungen durch äussere Einflüsse beobachtet wurden, und dies zum Teil mühselige Wiederholungen erforderte, sollen diese Erfahrungen hier festgehalten werden. Bei Arbeiten mit  $H_2O_2$  ist äusserste Reinlichkeit geboten, d.h. sowohl der Arbeitsplatz wie auch alle verwendeten Geräte müssen sorgfältig von Staub gereinigt sein, die Verunreinigung der Luft z.B. durch Rauch sollte vermieden werden, da Rauchpartikel die  $H_2O_2$ -Zerfallsreaktion beachtlich zu katalysieren vermögen. Das für solche Messungen eingesetzte bidestillierte Wasser muss dauernd auf seine Inaktivität geprüft werden. Geringste Metallspuren können die Messresultate erheblich verfälschen. Wird ein Oxigraph von mehreren Leuten zu verschiedenen Messzwecken benutzt, so muss

die Teflon-Membran der Elektrode sorgfältig gereinigt und, wie das bidestillierte Wasser mit Blindmessungen geprüft werden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass z.B.  $\text{Co}^{2+}$  auf der Membranoberfläche sehr stark haftet, durch gewöhnliches Spülen nicht zu entfernen ist und bei einer Blindprobe Sauerstoff freisetzt.

#### 9.4.2 Bestimmung der Sauerstoffkonzentration

Die Sauerstoffkonzentration bei Sättigung in Wasser beträgt bei  $25^{\circ}\text{C}$   $2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/lt}^{15}$ . Das Papier des Schreibers wurde auf  $\text{O}_2$ -freies Wasser und  $25,8 \text{ cm}$  entsprechend  $25,8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/lt}$  Sauerstoff geeicht, sodass  $1 \text{ cm}$  des graduirten Papiers  $10^{-5} \text{ Mol/lt}$  entsprechen.

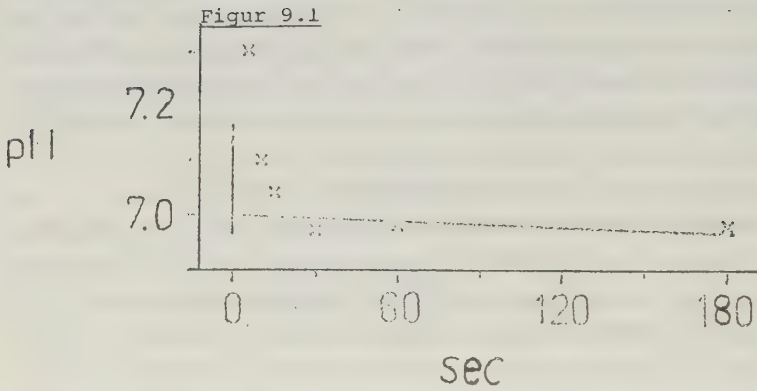
Die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff  $\text{O}_2$ -frei gespült und dann der entstehende Sauerstoff nach Einspritzen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die Reaktionslösung gegen die Zeit gemessen. Die Kurve, die der Oxigraphschreiber wiedergibt, lässt sich dann einfach auswerten. Die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  der Reaktion wird bestimmt aus der Steigung der Tangente an die Oxigraphkurve, wobei die freigesetzte  $\text{O}_2$ -Menge pro Zeiteinheit abzulesen ist (vgl. Figur 9.2).

Für die Eichung des Schreibers bei den Temperaturen  $0, 5, 10, 15, 25, 35$  und  $45^{\circ}\text{C}$  für die Bestimmung der Aktivierungsenergie mit dem Gilson-Oxigraphen wurden folgende Sauerstoffkonzentrationen eingesetzt<sup>15</sup>:

|                         |                                     |   |
|-------------------------|-------------------------------------|---|
| $0^{\circ}\text{C}$     | $4,55 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/lt}$ |   |
| $5^{\circ}\text{C}$     | $3,95 \cdot 10^{-4}$                | " |
| $10^{\circ}\text{C}$    | $3,51 \cdot 10^{-4}$                | " |
| $15^{\circ}\text{C}$    | $3,14 \cdot 10^{-4}$                | " |
| $25^{\circ}\text{C}$    | $2,48 \cdot 10^{-4}$                | " |
| $30^{\circ}\text{C}$    | $2,35 \cdot 10^{-4}$                | " |
| 1) $35^{\circ}\text{C}$ | $2,19 \cdot 10^{-4}$                | " |
| 1) $45^{\circ}\text{C}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$                 | " |

Die Messungen mit dem Beckman Oxigraphen bei Temperaturen über und unter  $25^{\circ}\text{C}$  wurden durch eine Temperaturkompensationsvorrichtung korrigiert.

1) Extrapolierte Werte

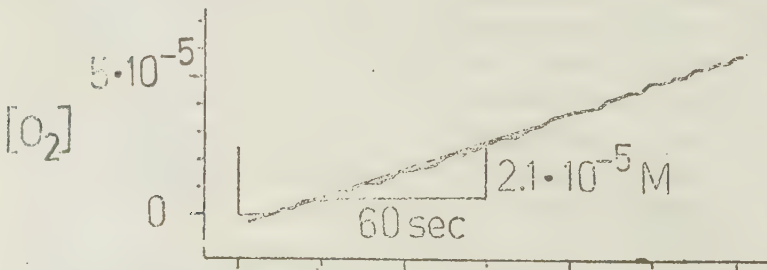


Figur 9.1 Beispiel einer pH-Extrapolation

Figur 9.2 Beispiel einer Sauerstoffauswertung

$2,1 \cdot 10^{-5}$  M  $O_2$  in 60 Sekunden ergibt  $3,5 \cdot 10^{-7}$  Mol  $l^{-1} \text{ sec}^{-1}$   
 oder  $\log v_o = -6,46$ . ( $v_o$  gilt nur für  $t=0$ ).

Figur 9.2



## 10. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit sind Messungen zur Kinetik der katalatischen Aktivität der  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen und einiger  $\text{Ni(II)}$ - und  $\text{Cu(II)}$ -Amin-Komplexe beschrieben. Die Messungen wurden zum Teil in ungepufferten, zum Teil in gepufferten Lösungen durchgeführt.

Für das aquatisierte  $\text{Ni}^{2+}$  fanden wir im pH-Bereich 6,5 bis 8,3 (ohne Zusatz von Puffer) das folgende Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_o = \frac{d [\text{O}_2]}{dt} = k \frac{[\text{Ni}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{H}^+]}$$

Für die Konstante  $k$  wurde der Wert  $(1,77 \pm 0,23) \cdot 10^{-9} \text{ Mol}^{-1} \cdot 1 \text{ sec}^{-1}$  gefunden. Die Aktivierungsenergie wurde zu 11,4 kcal/Mol bestimmt, während sie für die unkatalysierte Reaktion 48 kcal/Mol beträgt. Zusatz von Puffer hat in diesem Fall keinen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Katalyse.

Die Resultate der Messungen zur Kinetik der katalatischen Aktivität des  $\text{Ni}^{2+}$ -2,2'-Bipyridin-1:1-Systems im pH-Bereich 4,5 bis 8,3 zeigen, dass der aromatische Ligand das Nickelion derart beeinflusst, dass auf Grund des vorliegenden Geschwindigkeitsgesetzes ein anderer Reaktionsablauf angenommen werden muss, als für das freie  $\text{Ni}^{2+}$ .

$$v_o = \frac{d [\text{O}_2]}{dt} = \left( \frac{k_1}{[\text{H}^+]} + k_2 \right) [\text{H}_2\text{O}_2] \left( [\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Bipy}]_{\text{tot}} \right)^{0,5}$$

Für die beiden Konstanten fanden wir die Werte  $k_1 = (1,35 \pm 0,18) \cdot 10^{-12} \text{ Mol}^{0,5} \text{ l}^{-0,5} \text{ sec}^{-1}$  und  $k_2 = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ Mol}^{-0,5} \text{ l}^{0,5} \text{ sec}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie für das ungepufferte  $\text{Ni(Bipy)}^{2+}$ -System wurde zu 20,5 kcal/Mol bestimmt.

Zusätzliche Messungen mit  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$  in Boratpuffer (pH 7,5 bis 9,5) zeigen eine erhöhte katalytische Aktivität, bestätigen jedoch die im ungepufferten System gefundenen Abhängigkeiten zwischen den Konzentrationen der Reaktionspartner und der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Aktivierungsenergie für  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$  in 0,1 M Borat bei pH 8,30 beträgt 17,9 kcal/Mol.

Für die katalytische Aktivität des ungepufferten  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ -Systems lassen sich auf Grund der experimentellen Schwierigkeiten keine endgültigen Aussagen machen (vgl. Abschnitt 4.1). Die vorliegenden Ergebnisse im pH-Bereich 8 bis 10 weisen jedoch auf folgendes Geschwindigkeitsgesetz hin:

$$v_o = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

Die Konstante  $k = (3,5 \pm 1) \cdot 10^{-11} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$  kann mit dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Vorbehalt zu Vergleichen benützt werden. Die Aktivierungsenergie für dieses System beträgt 15,7 kcal/Mol.

Die um einen Faktor zwischen 7 und 10 erhöhte katalytische Aktivität des  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ -Systems in 0,1 M Borat (die experimentellen Schwierigkeiten fielen hier weg; vgl. Abschnitt 4.2) und die direkte Proportionalität zwischen der Boratkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit lassen vermuten, dass Borat oder Perborat am  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ -Komplex koordiniert und den geschwindigkeitsbestimmenden Zerfall des Peroxo-Adduktes begünstigt. Auch hier werden im pH-Bereich 7 bis 10 im wesentlichen dieselben Abhängigkeiten zwischen den Konzentrationen der Reaktionspartner und der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet (für  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) \gg [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]$ ) wie für das ungepufferte  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ -System. Die Aktivierungsenergie für  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$  in 0,1 M Borat beträgt 16,8 kcal/Mol.

Für das  $\text{Ni}^{2+}$ -2-Picolylamin wurde bei pH 9,36 eine Ligandabhängigkeitsmessung durchgeführt. Es zeigte sich, dass das "freie" Nickelion und der  $\text{Ni}^{2+}$ -2-Picolylamin-1:1-Komplex etwa dieselbe katalytische Aktivität besitzen.

Für das aquatisierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion wurden im pH-Bereich 4 bis 5,5 dieselben Abhängigkeiten zwischen den Konzentrationen der Reaktionspartner und der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wie für das aquatisierte  $\text{Ni}^{2+}$ :

$$v_o = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

Die Konstante  $k$  wurde zu  $(1,33 \pm 0,18) \cdot 10^{-6} \text{ Mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1}$  bestimmt. Wir können feststellen, dass  $\text{Cu}^{2+}$  gegenüber  $\text{Ni}^{2+}$  bei der Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung eine um einen Faktor ca. 1000 erhöhte Aktivität zeigt. Die Aktivierungsenergie für das  $\text{Cu}^{2+}$ -System beträgt 26,95 kcal/Mol.

Für das  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$ -System wurde aus den Messungen der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktionspartner im pH-Bereich 4 bis 6,5 folgendes, bereits von Sigel, Flierl und Griesser<sup>12</sup> formulierte, Geschwindigkeitsgesetz bestätigt ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}(t=0) \leq 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ):

$$v_o = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

Die Konstante  $k$  beträgt  $(5,1 \pm 1,38) \cdot 10^{-5} \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie konnte zu 17,05 kcal/Mol bestimmt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Unsere Messungen zeigen, dass 2,2'-Bipyridin als Ligand das  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion so beeinflusst, dass die Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung durch  $\text{Ni}(\text{Bipy})^{2+}$  nach einem völlig anderen Mechanismus abläuft als die Katalyse durch das "freie"  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion. Beim  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion konnten wir einen solchen Effekt nicht beobachten. Für die Systeme  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cu}(\text{Bipy})^{2+}$  kann auf Grund der gefundenen Abhängigkeiten zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der Reaktionspartner derselbe Mechanismus angenommen werden wie für das "freie"  $\text{Ni}^{2+}$ .

11. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) F. Haber & J. Weiss, Naturwissenschaften 20, 948, (1932)
- 2) P. George, Discussions of the Faraday Society ("The Labile Molecule") 2, 196, (1947)
- 3) J. N. Agar & F. S. Dainton, *ibid.*, 2, 218, (1947)
- 4) R. Kuhn & A. Wassermann, Ann. 503, 203, (1933)
- 5) R. Jarnagin & J. H. Wang, JACS 80, 786, (1958)
- 6) M. L. Krömer, Trans. Farad. Soc. 58, 702, (1962)
- 7) H. Mahler & E. Cordes, Biological Chemistry, Harper & Row New York 1966 p. 592
- 8) R. Waldmeier, Diss. 1970 Basel
- 9) H. Sigel & U. Müller, Helv. 49, 671, (1966)
- 10) H. Erlenmeyer, U. Müller, & H. Sigel, Helv. 49, 681, (1966)
- 11) H. Sigel, Angew. 81, 161, (1969)
- 12) H. Sigel, C. Flierl, & R. Griesser, JACS 91, 1061, (1969)
- 13) Th. Kaden & H. Sigel, Helv. 51, 947, (1968)
- 14) G. Anderegg, Helv. 46, 2397, (1963)
- 15) Taschenbuch für Chemiker, D'Ans-Lax, Springer-Verlag Berlin 1949
- 16) R. Griesser & H. Sigel, Inorg. Chem., 10, 2229, (1971)
- 17) F. Holmes & F. Jones, J. Chem. Soc., 2398 (1960)
- 18) P. Waldmeier & H. Sigel, Inorg. Chem., 11, 2174 (1972)
- 19) D. D. Perrin & V. S. Sharma, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1271, (1967)
- 20) A. Krause & E. Nowakowski, Pharmazie, 26, 562 (1971)
- 21) P. J. Antikainen, Acta Chem. Scand., 10, 756 (1956)
- 22) I. R. Wilson, Austr. J. Chem., 13, 582 (1960)
- 23) A. Hansson, Acta Chem. Scand., 15, 934 (1961)
- 24) "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, zweites Ergänzungswerk, Band II, p. 174 (1942); drittes Ergänzungswerk, Band II, 1. Teil, p. 379 (1960)
- 25) "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", 3. Auflage, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, Wien, Volume 13, p. 241, p. 244 (1962); Volume 18, p. 342 (1967)

- 26) A. V. Andrianova, E. A. Kuz'mina, V. A. Shushunov & M. K. Shchennikova, Chem. Abstr., 66, 54856q (1967); S. Havel, ibid., 67, 99447u (1967)
- 27) H. Brintzinger & H. Erlenmeyer, Helv. 48, 826 (1965)
- 28) A. C. Egerton, A. J. Everett, G. J. Minkoff, S. Rudrakan-  
chana & K. C. Salvoja, Analytica Chim. Acta (Amsterdam)  
10, 422 (1954)
- 29) R. Zell & H. Sigel, Helv. 49, 870 (1966)
- 30) H. Irving & D. H. Mellor, J. Chem. Soc., 5222 (1962)

## 12. CURRICULUM VITAE

Am 14. Juli 1937 wurde ich, Kurt Wyss, als Sohn des Arnold Wyss und seiner Ehefrau Margrit, geborene Thomasius, in Hubersdorf geboren. Nach 5 Jahren Primarschule in Neu-Allschwil und 3 Jahren Bezirksschule in Mariastein absolvierte ich in der Firma Ciba AG eine Laborantenlehre, die ich 1957 mit Erfolg abschloss.

Von 1963 bis 1967 besuchte ich den Basler Maturitätskurs für Berufstätige und schloss ihn mit der Erlangung des Kantonalen Maturitätszeugnisses ab.

Danach begann ich mein Chemiestudium an der Universität Basel. Nach dem 1. und 2. Vordiplom (1968 bzw. 1969) wurde mir am 6. November 1970 das Diplom für Chemie erteilt.

Unter der Leitung von Herrn PD Dr. H. Sigel begann ich im Herbst 1970 die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation. Danken möchte ich an dieser Stelle der Dr. Gadiant-Engli-Stiftung der Ciba-Geigy AG, dem Kanton Baselland und meiner Frau Annelies, geborene Brodmann, die mir das Studium der Chemie ermöglicht haben.

Herrn Dr. Sigel danke ich für seine wertvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Ebenso möchte ich Herrn Dr. B. Prijs für seine sorgfältige Beratung bei der Abfassung des Manuskriptes danken.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten:

H. Balli, E. Baumgartner, M. Brenner, K. Bucher, R. Conzelmann, S. Fallab, F. Gerson, C. Grob, E. Heilbronner, P. Huber, L. Jenny, T. Kaden, H. Kuhn, E. Miescher, C. Pascual, H. Reinhardt, P. Schiess, E. Schmid, M. Schüpbach, G. Schwarz, H. G. Seiler, H. Sigel, P. Straub, Ch. Tamm, R. Wizinger, A. Zuberbühler, R. Zürcher.







